

**КРАТКАЯ ЭКОЛОГО-
ТОКСИКОЛОГИЧЕСКАЯ
ХАРАКТЕРИСТИКА
ОСНОВНЫХ ТИПОВ
ХИМИЧЕСКОГО
ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ**

Основные типы химического загрязнения атмосферы

- газообразные вещества;
- тяжелые металлы;
- удобрения и биогенные элементы;
- органические соединения;
- наночастицы и наноматериалы.

Газообразные вещества

Монооксид углерода (CO) – угарный газ образуется при неполном сгорании углеродсодержащих веществ. Наибольшие его количества образуются в результате вулканической деятельности и окисления метана в атмосфере. Внутри помещений CO появляется при неполном сгорании топлива в печах и курении.

Монооксид углерода представляет опасность для человека прежде всего потому, что он может связываться с гемоглобином крови (табл. 1.1). Кроме того, CO может образовывать высокотоксичные соединения

СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

C=O

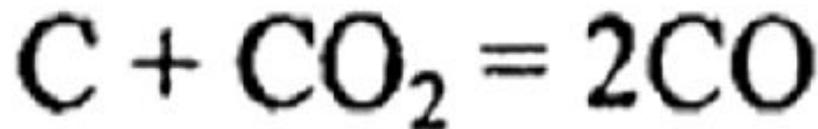
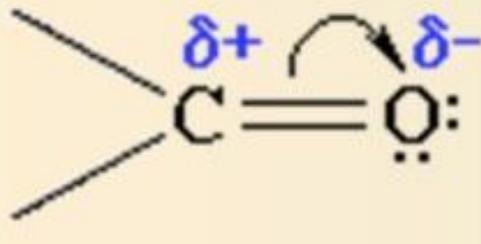
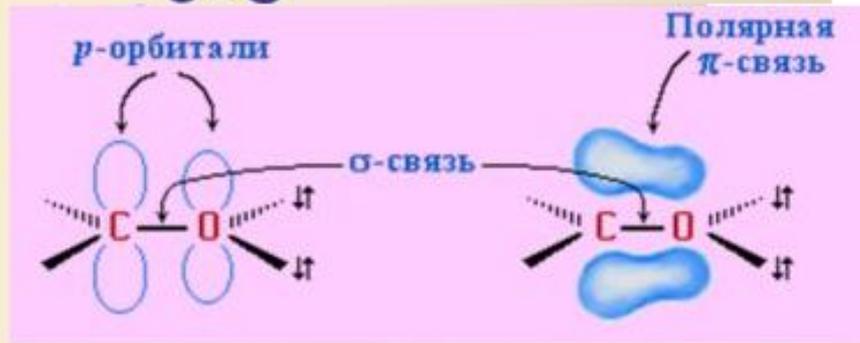
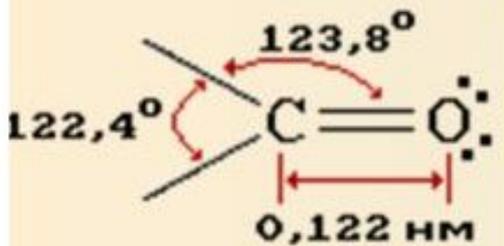


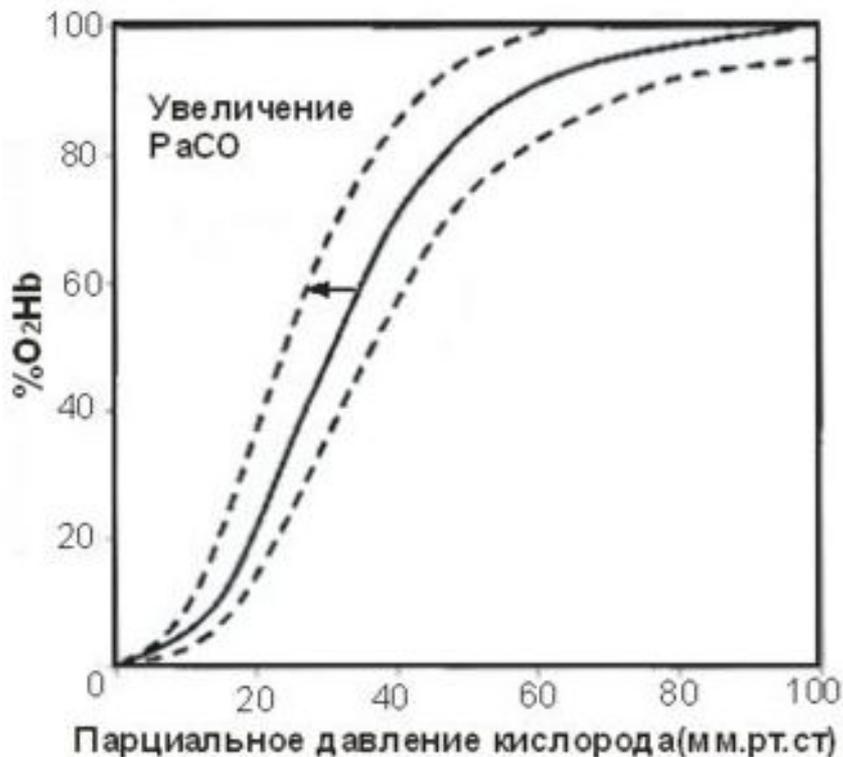
Таблица 1.1

**Признаки отравления при различном содержании
комплекса НbCO в крови**

Концентрация CO в воздухе, %	Содержание НbCO в крови, %	Симптомы
0,006	10	Ослабление зрения, легкая головная боль
0,013	20	Боли в голове и теле, утомляемость, временная потеря сознания
0,02	30	Потеря сознания, паралич, прекращение дыхания
0,066	50	Полная потеря сознания, паралич, прекращение дыхания и жизнедеятельности
0,075	60	В течение часа наступает летальный исход

Скорость связывания CO с гемоглобином зависит от его концентрации, интенсивности обмена веществ в организме, в том числе и от частоты дыхания. Насыщение гемоглобина монооксидом углерода при объеме поступающего в легкие воздуха 10 л/мин с содержанием 0,1 % CO происходит через 6 ч, а при тяжелой работе и интенсивном дыхании (30 л/мин) оно достигается уже менее

Появление карбоксигемоглобина обусловлено связыванием одного или нескольких атомов Fe^{2+} с группой CO в молекуле Hb.



Сродство Hb к CO в 200 раз выше, чем к O₂.

Сдвиг кривой диссоциации оксигемоглобина влево нарушает доставку кислорода к тканям значительно сильнее, чем снижение насыщения крови кислородом.

Накоплению выделяемого в атмосферу СО препятствуют высшие растения, водоросли и особенно микроорганизмы. У высших растений СО может связываться с аминокислотой – серином, также может происходить его окисление до CO_2 . В почве некоторые микроорганизмы либо частично включают СО в органические соединения, либо окисляют до CO_2 . Поэтому почва играет особую роль в удалении СО из атмосферы.

При сжигании 1 000 л топлива автомобилями **выделяется** в атмосферу до 200 кг **угарного газа**.

Монооксид углерода применяется для обработки мяса животных и рыбы, придает им ярко красный цвет и вид свежести, не изменяя вкуса. Допустимая концентрация СО равна 200 мг/кг мяса.

Существуют бактерии, способные за счёт окисления СО получать необходимую им для жизни энергию.



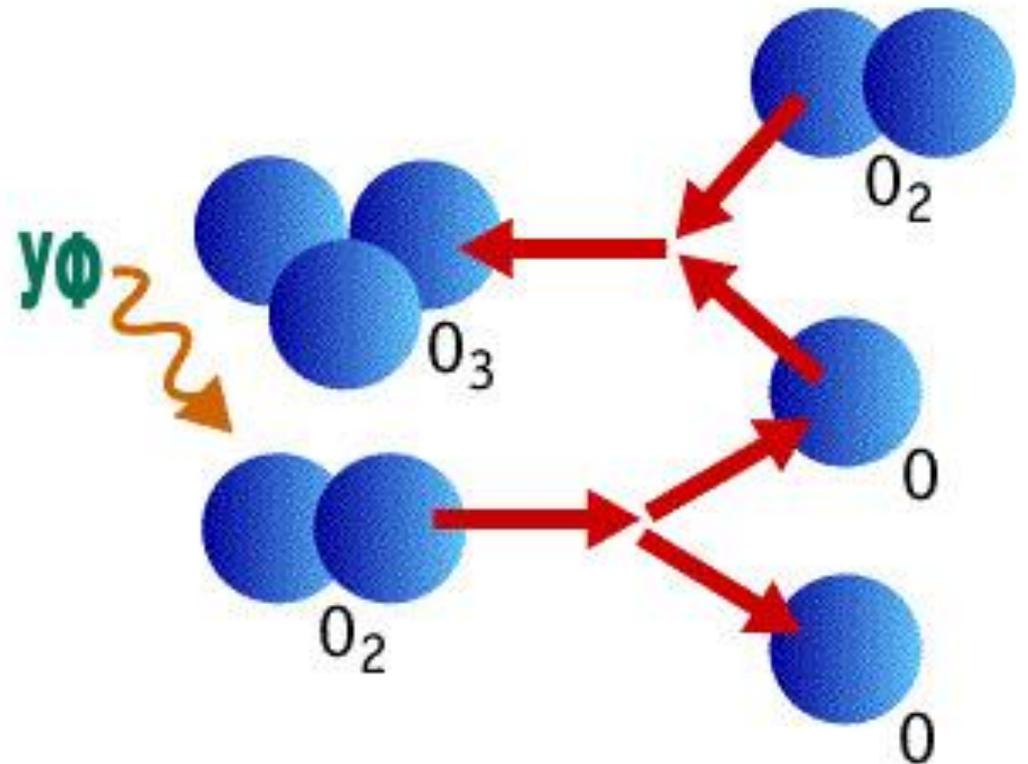
Диоксид углерода (CO_2), в отличие от монооксида, образуется при полном сжигании углеродсодержащего топлива. Атмосферный CO_2 находится в состоянии постоянного обмена с почвой, водой и живыми организмами, в результате чего создается его постоянный круговорот в природе.

В течение последних десятилетий идет рост содержания CO_2 в атмосфере за счет сжигания ископаемого топлива, вырубки лесов, окисления органического вещества почвы. Такие темпы прироста CO_2 сохраняются, причем наметилась тенденция к их увеличению, а это приводит к нестабильности климата, учащению климатических аномалий (засух, снегопадов, наводнений и т. д.) и в перспективе может вызвать изменение климатических зон и



Озон. Озон, образующийся у поверхности земли из выхлопных газов автомашин, играет в дальнейшем незначительную роль, так как быстро разрушается. Озон, образовавшийся фотохимически в высших слоях тропосферы из выхлопных газов самолетов, вносит определенный вклад в нагревание тропосферы. Стратосферный озон благодаря поглощению энергии в стратосфере вызывает небольшое охлаждение тропосферы. Концентрация озона в стратосфере непрерывно понижается благодаря действию фреонов и других антропогенных продуктов, при этом уменьшается поглощение солнечных лучей в стратосфере и растет доля энергии, которая приходится на земную поверхность. Таким образом, происходит нагревание земной пов

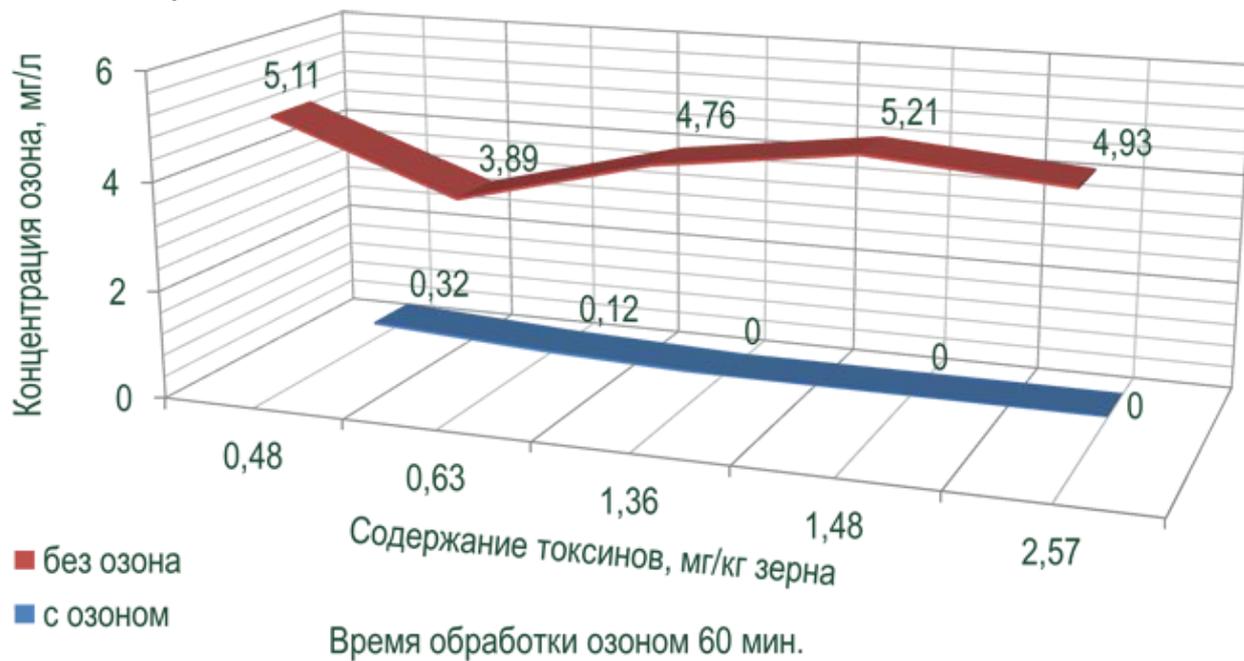
Скорость образования озона зависит от освещенности, поэтому изменяется в течение времени. Например, максимум образования озона в течение года приходится на периоды интенсивной солнечной активности.

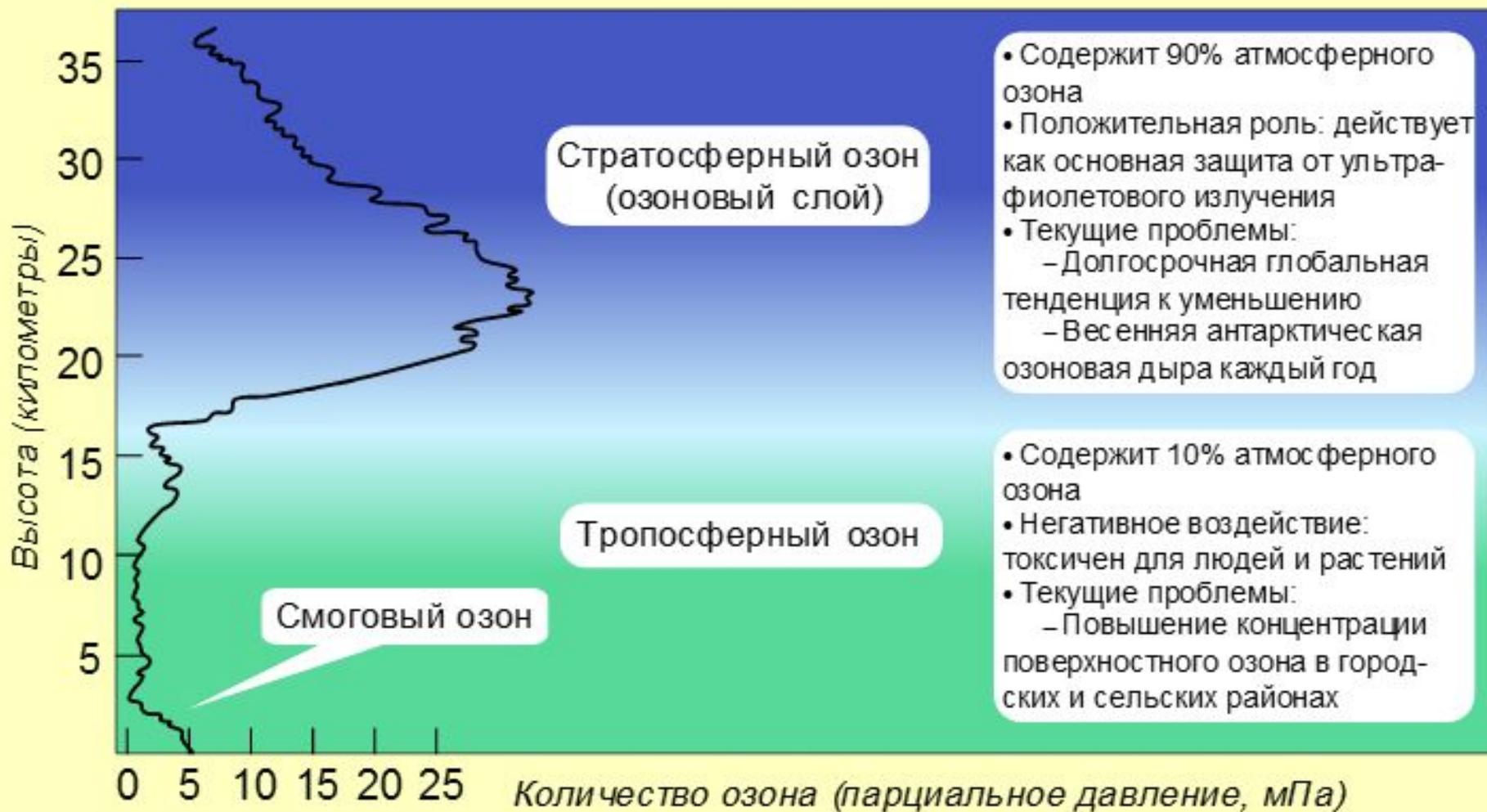


При действии озона на организм человека может наблюдаться отек легких, нарушение нормального движения мерцательных волосков в бронхах. Систематическое вдыхание озона приводит к накоплению в легких ксенобиотиков, увеличивая опасность заболевания раком, поскольку канцерогенные вещества задерживаются в легких дольше обычного. При концентрации озона около 2 мг/м^3 наблюдается усталость, головная боль, резь в глазах и раздражение слизистых оболочек.

Озон оказывает токсическое действие и на растительность. Чувствительные виды растений после часовой обработки озоном в концентрации $0,05\text{--}0,1 \text{ мг/м}^3$ проявляют признаки угнетения.

Озон оказывает сильное влияние на структуру биологических мембран, чем, в известной мере, обусловлен его биоцидный эффект.





Оксиды азота и серы. Немалую опасность представляет попадание в атмосферу образующихся при сжигании ископаемого топлива (уголь, нефть, газ) оксидов азота и серы. Количество выбросов окислов азота вместе с аммиаком оценено приблизительно в 200–350 млн т в год.

Часть присутствующих в атмосфере оксидов (NO, SO) и диоксидов (NO₂, SO₂) азота и серы образуются в ходе естественно протекающих природных процессов – вулканических извержений, разрядов атмосферного электричества, жизнедеятельности микроорганизмов. Из ежегодно накапливающихся в биосфере оксидов азота на долю природных процессов приходится 1100 млн т этих соединений, антропогенная часть составляет еще около 53 млн т.

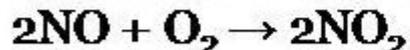
Оксид азота (IV), диоксид азота

- бурый газ,
- запах резкий, удушливый,
- ядовит, высоко токсичен, даже в небольших концентрациях он раздражает дыхательные пути, в больших концентрациях вызывает отёк лёгких,
- в жидком состоянии димеризован

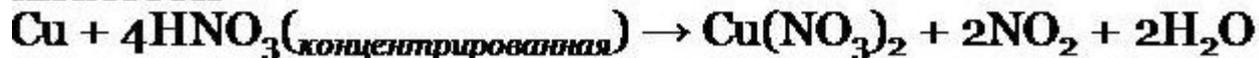


- *получение:*

1. Окисление оксида азота (II) кислородом воздуха



2. Взаимодействие меди с концентрированной азотной кислотой



Следует помнить об образовании внутри помещений оксидов азота, накапливающихся в результате эксплуатации бытовых газовых приборов. Немалый вклад в их накопление вносит и курение. Содержание оксида и диоксида азота в табачном дыме соответственно составляет 98–135 и 150–226 мг/м³. Выкуривание одной сигареты сопровождается появлением в воздухе помещения 160–500 мг с

СОСТАВ ТАБАЧНОГО ДЫМА

	Составные части дыма	Концентрация в одной сигарете	Биологический эффект
1	Твёрдые частицы и табачный дёготь	15 – 40 мг	Т, К
2	Оксид углерода (СО)	10 – 23 мг	Т
3	Никотин	1 – 2,5 мг	Т
4	Ацетон	100 – 200 мкг	Н
5	Оксид азота (NO ₂)	100 – 600 мкг	Т
6	Муравьиная кислота	80 – 600 мкг	Т
7	Цианистый водород (HCN)	400 – 500 мкг	Т
8	Аммиак (NH ₃)	50 – 130 мкг	Т
9	Акролеин	50 – 130 мкг	К
10	Бензол*	20 – 50 мкг	К, Н
11	Акрилонитрил	1,5 - 3,3 мкг	К
12	Фенол	60 – 140 мкг	К
13	Бензопирен	10 – 50 нг	К
14	Полоний-210 (²¹⁰ Po)	0,3 – 1,0 рКи	К
15	Цезий-137 (¹³⁷ Cs)	0,3 – 1,0 рКи	К
16	Свинец (Pb)	-	Т
17	Висмут (Bi)	-	Т
18	Всего около 6000 компонентов	-	Т

Условные обозначения: Т – токсин; К – канцероген; Н – наркотик.

*) – бензол накапливается в печени.

Основную токсикологическую опасность из оксидов азота представляют **диоксиды**. В концентрации 100 мкг/м^3 диоксид азота не вызывает каких-либо морфологических изменений в органах дыхания у крыс. Однако повышение концентрации диоксида азота до 600 мг/м^3 в организме животных приводит к развитию бронхита и начальным проявлениям пневмосклероза.

Длительное воздействие диоксида азота вызывает целый спектр изменений физиологических систем организма животных (нарушение рефлекторной деятельности, гематологические изменения и т. д.). Диоксид азота в концентрациях $40\text{--}140 \text{ мг/м}^3$ при экспозиции не более часа может вызывать развитие бронхита и бронхопневмонии. Наиболее опасное проявление острого отравления оксидами азота – отек легких.

При оценке биохимических эффектов диоксидов азота в ранние сроки от начала воздействия в тка... ижение содержания глута...



В атмосфере крупных промышленных городов постоянными спутниками оксидов азота являются оксиды серы. По существующим данным ежегодно в результате деятельности человека вырабатывается около 150 млн т серы, преимущественно в результате утилизации ископаемого топлива (до 70 % – при сжигании каменного угля и 16 % – при сгорании нефтепродуктов). При выплавке меди, свинца и цинка количество образующегося диоксида серы достигает 15 млн т.

Мишенью воздействия оксидов серы являются дыхательные пути, что приводит к увеличению респираторных заболеваний у населения, ослаблению иммунной защиты у людей и животных и т. д.

- Оксид серы (IV) поступает в воздух в результате сжигания топлива и плавки руд, содержащих серу. Основные источники загрязнения атмосферы SO_2 : энергетические установки, предприятия цветной металлургии и сернокислотное производство. Менее значительны выбросы предприятий черной металлургии и машиностроения, угольной, нефтеперерабатывающей промышленности, производства суперфосфата, транспорта. Выбросы SO_2 загрязняют воздух на значительное расстояние от источника (на тысячу и более километров).

- Серный ангидрид SO_3 выбрасываются в атмосферу при сжигании угольного топлива, нефти и природного газа, а также при выплавке цветных металлов и производстве серной кислоты.

Определенное количество выброшенных в атмосферу окислов азота и серы удаляется в результате сорбции почвой, растительным покровом, водой и кислотных дождей. Образование кислотных дождей происходит с участием УФ-излучений, кислорода воздуха и озона.

Осаждающие на земную поверхность окислы азота и серы снижают интенсивность фотосинтеза, вызывают гибель наземных растительных сообществ, подкисление водоемов и связанную с ним гибель гидробионтов. Отдельные виды рыб, моллюски весьма болезненно реагируют на закисление среды. Это связано с нарушением кальциевого обмена.

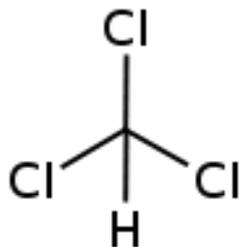


Механизм образования кислотных дождей

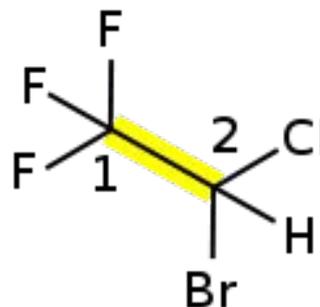
Снижение рН почвы приводит к подавлению развития микроорганизмов, роста растений. Например, кислотные осадки с рН 3,0 снижали образование стручков у бобовых на 7 %.



Галогенуглеводороды. Большую тревогу вызывает их накопление в атмосфере. Общие выбросы углеводородов в атмосферу составляют не менее 200 млн т в год. Особенно опасны для живых организмов полициклические ароматические углеводороды, в частности бенз(а)пирен, образующиеся при сгорании различных видов топлива и других высокотемпературных процессах и вызывающие мутагенные и канцерогенные эффекты.

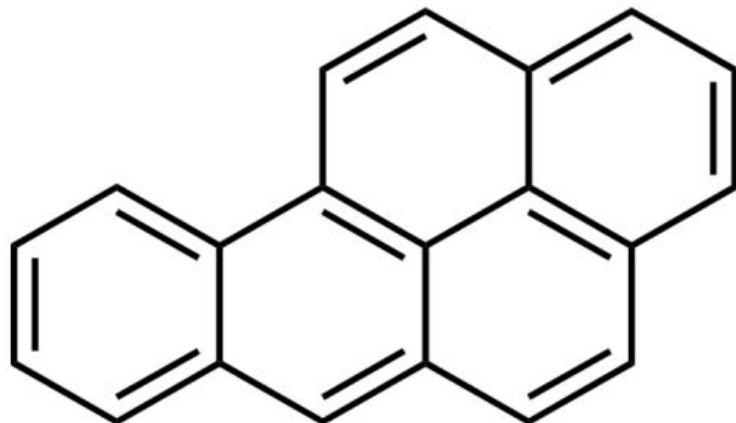


трихлорметан
(хлороформ)

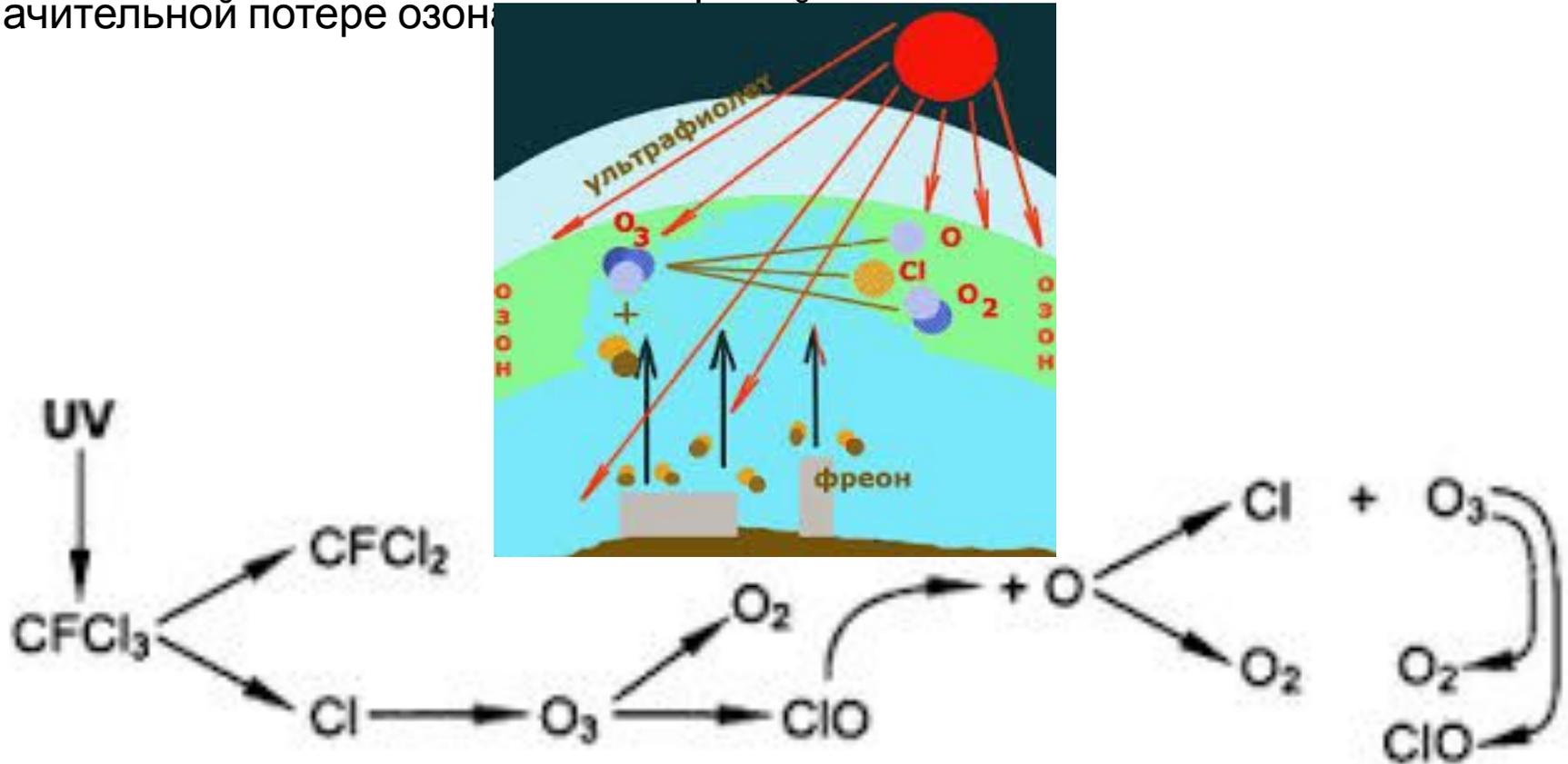


2-бром-1,1,1-трифтор-2-хлорэтан
(галотан)

БЕНЗ(А)ПИРЕН

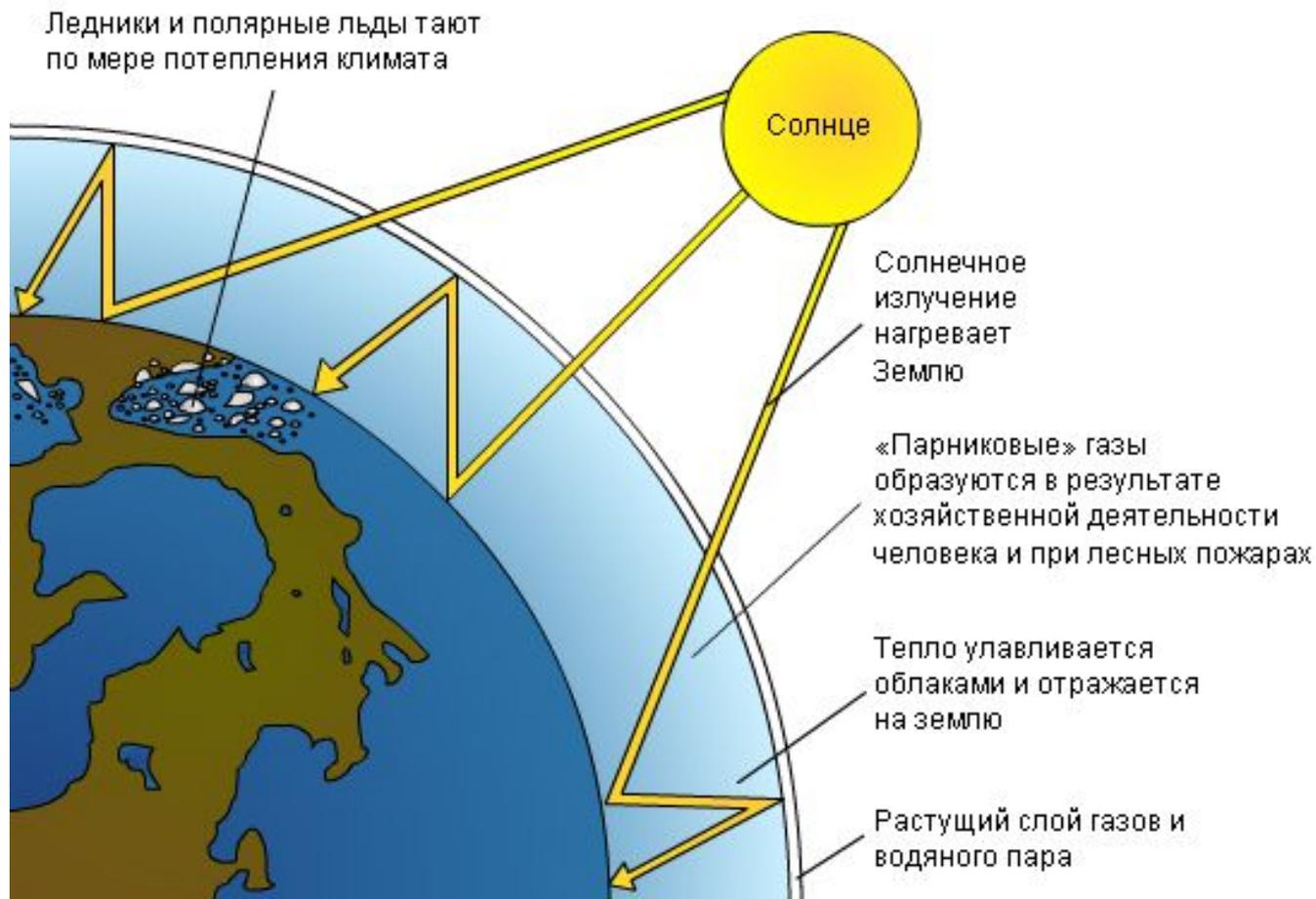


Фторхлорсодержащие углеводороды (ФХУ) вызывают разрушение озонового слоя в стратосфере. Это связано с тем, что под действием УФ-излучения образуются активные радикалы Cl^* . При фотолизе, кроме хлора, образуется ряд других активных соединений, которые могут разрушать фторхлоруглеводороды с образованием радикалов ClO^* и Cl^* . Радикалы участвуют в разрушении озона, что увеличивает попадание УФ-лучей на земную поверхность. УФ-излучение значительно увеличивает опасность раковых заболеваний у людей, особенно со светлой кожей. Кроме того, снижается рост и интенсивность фотосинтеза растений, что приводит к потере урожая. Эти эффекты проявляются уже при незначительной потере озона.



Галогенуглеводороды, вместе с CO_2 участвуют в создании парникового эффекта в атмосфере, так как они поглощают ИК-излучение в области 700–1300 нм, т. е. в той области, в которой CO_2 их пропускает.

Разрушение озона в тропосфере приводит к резкому нагреванию тропосферы, так как все больше богатых энергией УФ-излучений проникает в тропосферу и поглощается в ней. Поэтому влияние ФХУ на нагревание тропосферы таит в себе большую о



Тяжелые металлы

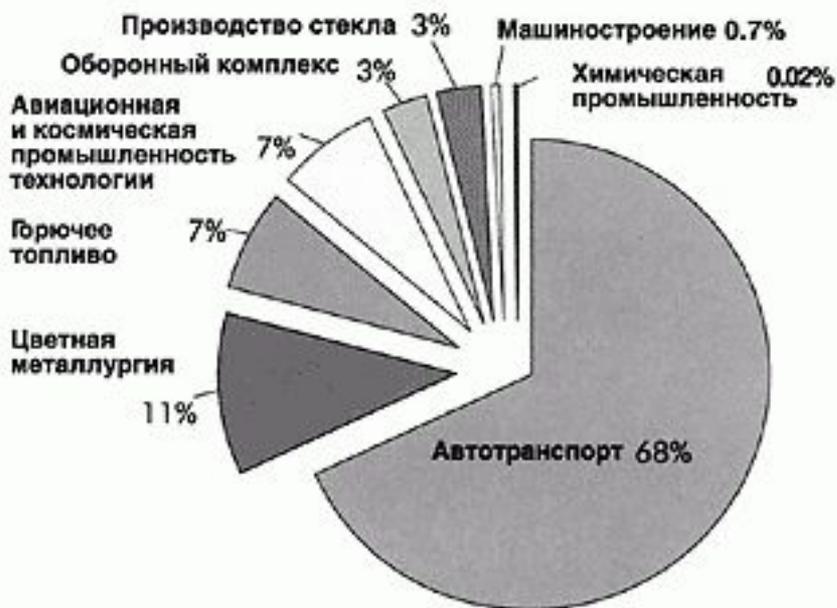
В списке 20 самых опасных токсикантов, составленном в 2013 г. Агентством по токсическим веществам и регистрации болезней совместно с Агентством по защите окружающей среды, тяжелые металлы свинец, ртуть, и кадмий по своей токсичности занимают 2, 3 и 7 места соответственно.



Свинец попадает в окружающую среду в больших количествах. Ежегодно в земную атмосферу выбрасывается около миллиона тонн его соединений, значительная часть которых водорастворима, что обуславливает экологическую опасность Pb^{2+} . Основным источником – этилированный бензин. Токсикологическая опасность свинца усугубляется его активным всасыванием в пищеварительном тракте человека и животных, значительным объемом распределения в тканях и накоплением в костях. Депонированный в костях свинец способен поступать в кровь, с током которой доставляется в различные органы. Считают, что в организм взрослого человека с водой и продуктами питания за сутки поступает 0,3 мг свинца и еще 0,3 мг попадает из табачного дыма у интенсивных курильщиков.

Случаи хронического отравления свинцом наблюдаются при длительном употреблении питьевой воды, в которой его содержание достигает 0,04 – 1 мг/л.

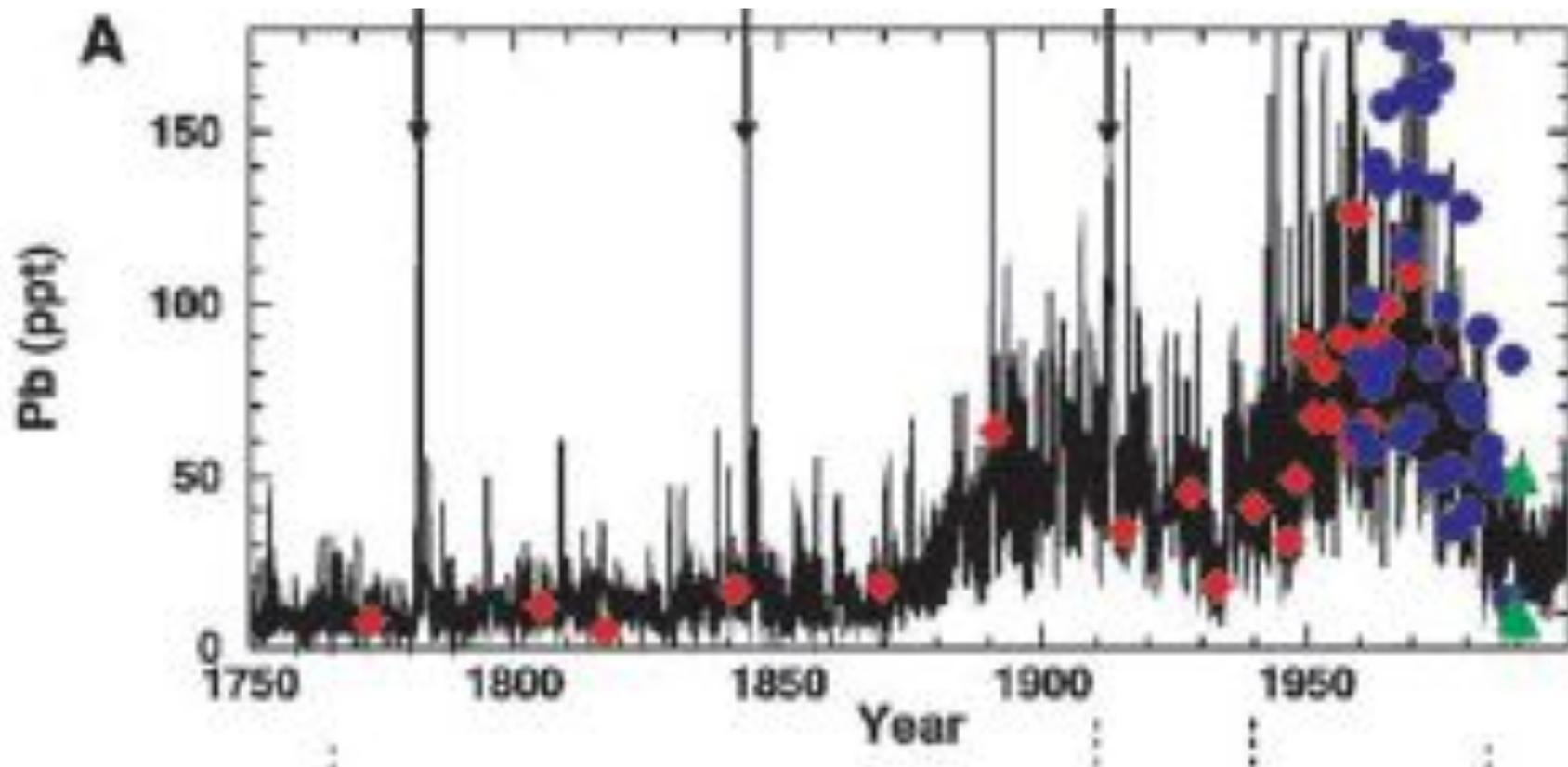
Источники поступления свинца в атмосферный воздух.



В наибольшей степени опасному воздействию свинца подвергаются рабочие, занятые на его добыче в шахтах, а также при выплавке. В этом случае металл поступает в организм ингаляционным путем. Примерно 35 % свинца, попавшего в дыхательные пути человека, оседает в легких. Около 10 % свинца, поступившего с продуктами питания в пищеварительный тракт, всасывается. Выведение свинца из организма человека осуществляется преимущественно (более 70 %) почками и в меньшей мере через пищеварительный тракт (~ 10 %).



Проведенные в Гренландии исследования показали, что содержание свинца во льду, образованном примерно в середине XVIII в., оказалось примерно в 25 раз выше, чем во льду, образование которого было отнесено к VIII в. до н. э. С 1750 г. накопление свинца в ледниках Гренландии постоянно возрастает. С 40-х гг. XX в. этот процесс усилился и продолжается до настоящего времени.



Определенную роль в накоплении свинца в экосистемах играют растения, получающие металл не только из атмосферы, но и из почвы. Отмечается видовая специфичность растений при его накоплении. Так, при выращивании растений присутствующий в атмосфере свинец обнаружен в листьях салата и бобов, но практически отсутствует в томатах, кочанной капусте, картофеле и моркови.

1. Накопление свинца одуванчиком в зависимости от расстояния до автотрассы, мг/кг

Части растения	Расстояние, м				
	5	20	500	1000	10 000
Корни	1,291±0,221	1,771±0,273	0,958±0,111	0,661±0,068	0,649±0,047
Листья:					
а	1,781±0,323	1,096±0,197	0,652±0,119	0,513±0,081	0,402±0,077
б	0,809±0,021	0,431±0,117	0,397±0,044	0,363±0,056	0,311±0,016
Цветки:					
а	4,718±0,075	2,607±0,518	1,293±0,074	0,877±0,056	0,576±0,057
б	1,747±0,087	0,935±0,059	0,732±0,036	0,647±0,062	0,506±0,091
Примечание. В таблицах 1 и 2: а – общее содержание; б – на поверхности.					

Свинцовая интоксикация вызывает нарушение биосинтеза гемоглобина на уровне ингибирования левулинатдегидратазы и гемсинтетазы. Имеются сведения о нарушении синтеза цитохрома Р-450 при свинцовой интоксикации. Главной мишенью воздействия свинца при хронических отравлениях являются центральная и периферическая нервны системы (свинцовая энцефалопатия: появление головной боли, нарушение сна, памяти, возникновение тремора, галлюцинаций и т. д.). Для различных вариантов отравления свинцом характерно поражение почек, пищеварительного тракта.

а

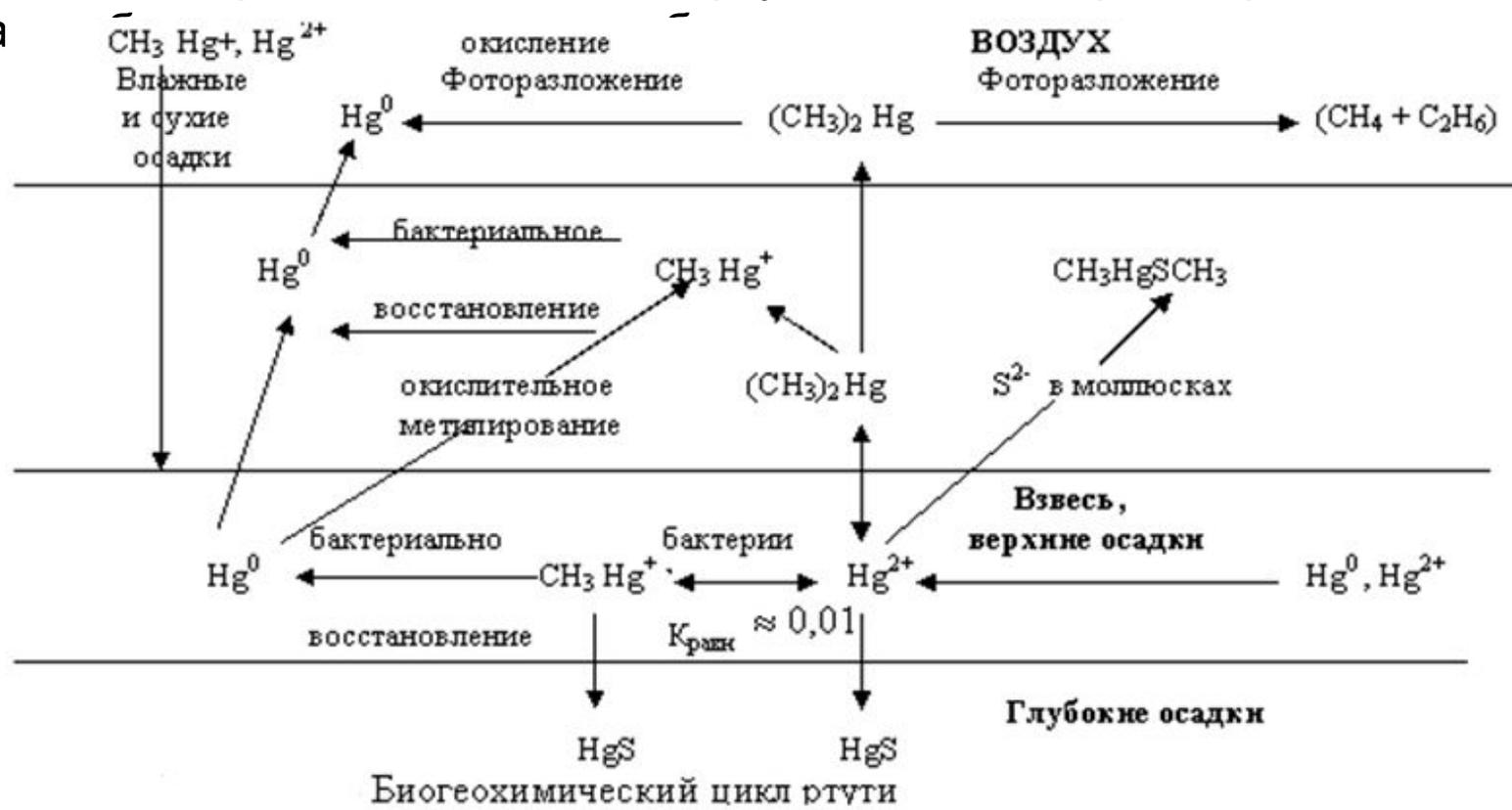


б



Ртуть и ее соединения относятся к веществам общетоксического действия, вызывающим у людей летальный исход, попадая в организм с питьевой водой в количестве 75–300 мг в сутки. Наиболее токсична двухлористая ртуть (сулема), однократная летальная доза которой составляет для человека 0,2–0,5 г. Ртуть характеризуется высокой нефротоксичностью, приводящей к быстро развивающейся почечной недостаточности. Выведение ртути осуществляется почками, через пищеварительный тракт, потовыми и молочными железами. Биологический период полувыведения ртути велик, для большинства тканей человека он составляет 70–80 дней.

Начиная с концентрации 0,006–0,01 мг/л ртуть в виде водорастворимых солей оказыва

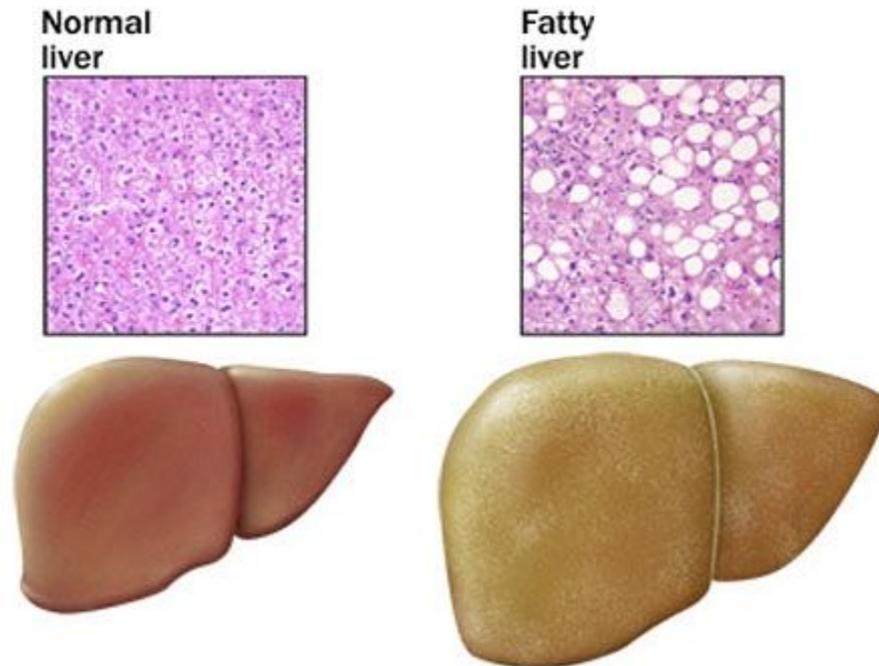


Биогеохимический цикл ртути

Кадмий относится к числу металлов, которые, попав в живой организм, влияют на него губительно. Весьма важным является фактор длительности воздействия кадмия на организм человека и животных в связи с его способностью накапливаться в печени, почках, поджелудочной и щитовидной железах и др. Кадмий характеризуется выраженной нефротоксичностью при попадании в организм с питьевой водой.

Высокой чувствительностью к действию кадмия характеризуются водные организмы. Так, пребывание рыб (гуппи, карп, карась и др.) на протяжении суток в воде с содержанием Cd^{2+} 0,001–0,3 мг/л приводит к их гибели.

Для кадмия период полувыведения из организма человека составляет более 10 лет, поэтому при систематическом попадании даже следов кадмия в организм могут в конечном итоге наблюдаться различные неблагоприятные симптомы.



Удобрения и биогенные элементы

Общее потребление минеральных удобрений ($N + P_2O_5 + K_2O$) составляет около 100 млн т в год. Содержание в воде нитратов и нитритов может достигать до 200 мг/л.

Особую тревогу вызывает применение азотных удобрений, поскольку повышенное содержание нитратов и нитритов в питьевой воде, в овощах,

⋮
⋮

АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ (по формам азота)

Нитратные

- Натриевая селитра ($NaNO_3$)
- Кальциевая селитра ($Ca(NO_3)_2$)

Аммиачно-нитратные

- Аммиачная селитра (NH_4NO_3)
- Известково-аммиачная селитра ($NH_4NO_3 \cdot CaCO_3$)

Аммонийные (Аммиачные)

- Сульфат аммония (NH_4SO_4)
- Сульфат аммония-натрия ($(NH_4)_2SO_4 \cdot NaSO_4$)
- Хлористый аммоний (NH_4Cl)

Амидные

- Мочевина ($CO(NH_2)_2$)
- Цианамид кальция ($CaCN_2$)

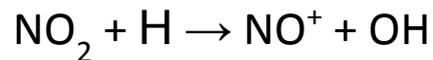
Жидкие азотные

- Безводный аммиак (NH_3)
- Аммиачная вода ($NH_3 \cdot H_2O$)
- Аммиакаты
- Карбомидо-аммиачная селитра $NH_4NO_3 \cdot (NH_2)_2CO \cdot H_2O$

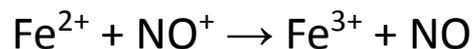
Медленно-действующие формы

- Мочевино-формальдегидные
- Капсулированные
- Ингибиторы нитрификации

Растворимые соединения азота, которые присутствуют в питьевой воде, могут оказывать токсическое действие на людей. Попадая вместе с пищей в организм, нитраты восстанавливаются до нитритов, в результате в крови образуются нитрозил-ионы:



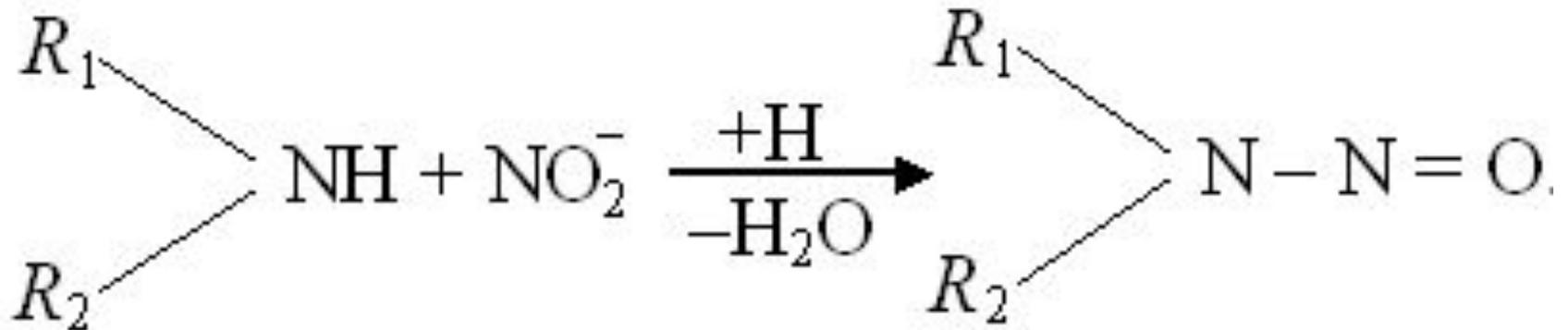
Нитрозил-ионы окисляют двухвалентное железо в гемоглобине до трехвалентного, что препятствует связыванию кислорода гемоглобином в связи с образованием координационной связи между железом и кислородом:



В результате возникают симптомы кислородной недостаточности, приводящей к цианозу (синюха). При переходе 60–80 % железа в гемоглобине в трехвалентное наступает смерть.



В результате возникают симптомы кислородной недостаточности, приводящей к цианозу (синюха). При переходе 60–80 % железа в гемоглобине в трехвалентное наступает смерть. Особенно чувствительны к нитрозил-иону младенцы в первые недели своей жизни. У них недостаточно проявляется деятельность гемоглобинредуктазы, восстанавливающей Fe^{3+} в Fe^{2+} . У взрослых этот процесс идет активнее и в результате организм не так остро реагирует на присутствие нитратов и нитритов, однако чрезмерное их количество приводит к расширению сосудов и образованию в желудке при низких (кислых) значениях pH азотистой кислоты, вызывающей мутагенные эффекты. Кроме того, нитриты в кислой среде образуют с органическими аминами из растительной и животной пищи нитрозоамины, также обладающие мутагенным действием:



Загрязнение почвы биогенными элементами (фосфор, азот) происходит не только при внесении избыточного количества удобрений, но и другими путями (фекальные отходы животноводства, коммунально-бытовые загрязнения и т. д.). Только в США ежегодное поступление биогенов в водоемы составляет: азота – около 5 млн т, фосфора – примерно 250 тыс. т.



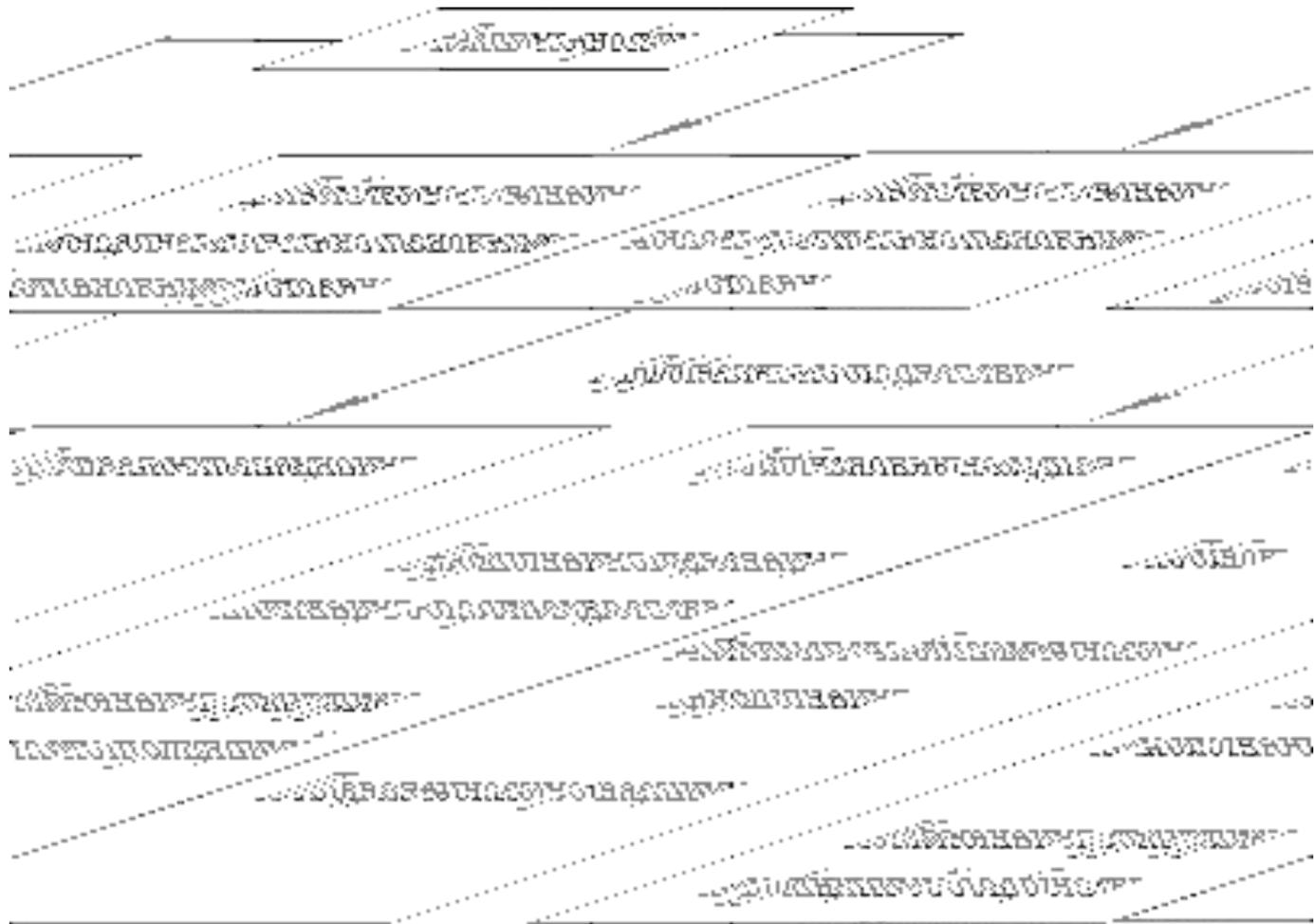
Ребенок, купающийся в море (Провинция Шандун). Прибрежные воды моря покрыты водорослями, бурный рост которых вызван процессами эвтрофикации. Причиной эвтрофикации является загрязнение водного объекта биогенными веществами (нитратами, нитритами, фосфатами).

Органические соединения

Среди большого количества разнообразных органических соединений выделим наиболее распространенные загрязнители, такие, как нефть и нефтепродукты, пестициды, полихлорбифенилы (ПХБ) и поверхностно-активные вещества (ПАВ). *Нефть и нефтепродукты.* Глобальное загрязнение этими веществами складывается из эмиссии в атмосферу вследствие испарения и сгорания (40–70 млн т), загрязнений наземных экосистем (~19 млн т) и морской среды (1–2 млн т). Нефть весьма медленно разлагается в окружающей среде. В основном она состоит из ароматических углеводородов; в некоторых случаях, в зависимости от ее происхождения, она может содержать алициклические углеводороды, а также в небольших количествах такие соединения как альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты



Нефть, попавшая в природную среду, подвергается микробиологическому разложению, но этот процесс идет очень медленно (в течение недель и месяцев). За это время ее легколетучие компоненты испаряются, а оставшиеся подвергаются медленному окислению, что приводит к образованию сгустков, которые постепенно опускаются на дно и оказывают влияние на придонные организмы.



Группа организмов	Ситуация и параметры воздействия	Ожидаемые нарушения и стрессы			
Фитопланктон	1	Изменение интенсивности фотосинтеза, видового состава и другие нарушения, быстро (в течение часов и суток) исчезающие после рассеяния нефтяного пятна	Ихтиофауна (пелагическая зона)	1	Поведенческие реакции в форме избегания взрослыми рыбами загрязненных участков; поражения ихтиопланктона; популяционные изменения неразличимы на фоне природных колебаний
Зоопланктон	1	Физиологические и биохимические аномалии, локальное снижение относительной численности и видового разнообразия и другие проявления стрессов, исчезающие через несколько суток после рассеяния нефтяного пятна	Ихтиофауна (прибрежная зона)	2	Ухудшение кормовой базы рыб; возможны нарушения миграций проходных рыб и популяционные перестройки локального и обратимого характера
Зообентос (пелагическая зона)	1	Регистрируемые изменения и ответные реакции маловероятны из-за отсутствия нефтяного загрязнения в донных осадках	Млекопитающие	1,2	Реакции избегания, нарушения ареалов обитания, физиологические стрессы и повреждения при контакте с нефтью. У животных, покрытых шерстью, прямой контакт с нефтью может привести к гибели
Зообентос (прибрежная зона)	2	Возможны сублетальные реакции, снижение численности и местные нарушения видовой структуры бентосных сообществ с периодом восстановления до 1 года и более	Птицы	1,2	Стрессы и гибель при прямом контакте с нефтью; ухудшение условий обитания и размножения на участках, загрязненных нефтью; обратимые популяционные нарушения на локальном уровне

Примечание. 1 – временное (до нескольких суток) загрязнение нефтью поверхностного слоя воды с концентрацией нефтяных углеводородов до 1 мг/л на глубине менее 1 м; 2 – временное (до нескольких месяцев и более) загрязнение прибрежной зоны с концентрацией нефтяных углеводородов в воде в пределах 0,1–1 мг/л и их аккумуляцией в донных осадках до уровней 10^2 мг/кг

Пестицид – вещество (или смесь веществ) химического либо биологического происхождения, предназначенное для уничтожения вредных насекомых, грызунов, сорняков, возбудителей болезней растений и животных, а также используемое в качестве дефолианта, десиканта и регулятора роста.

Пестициды по степени воздействия на организм

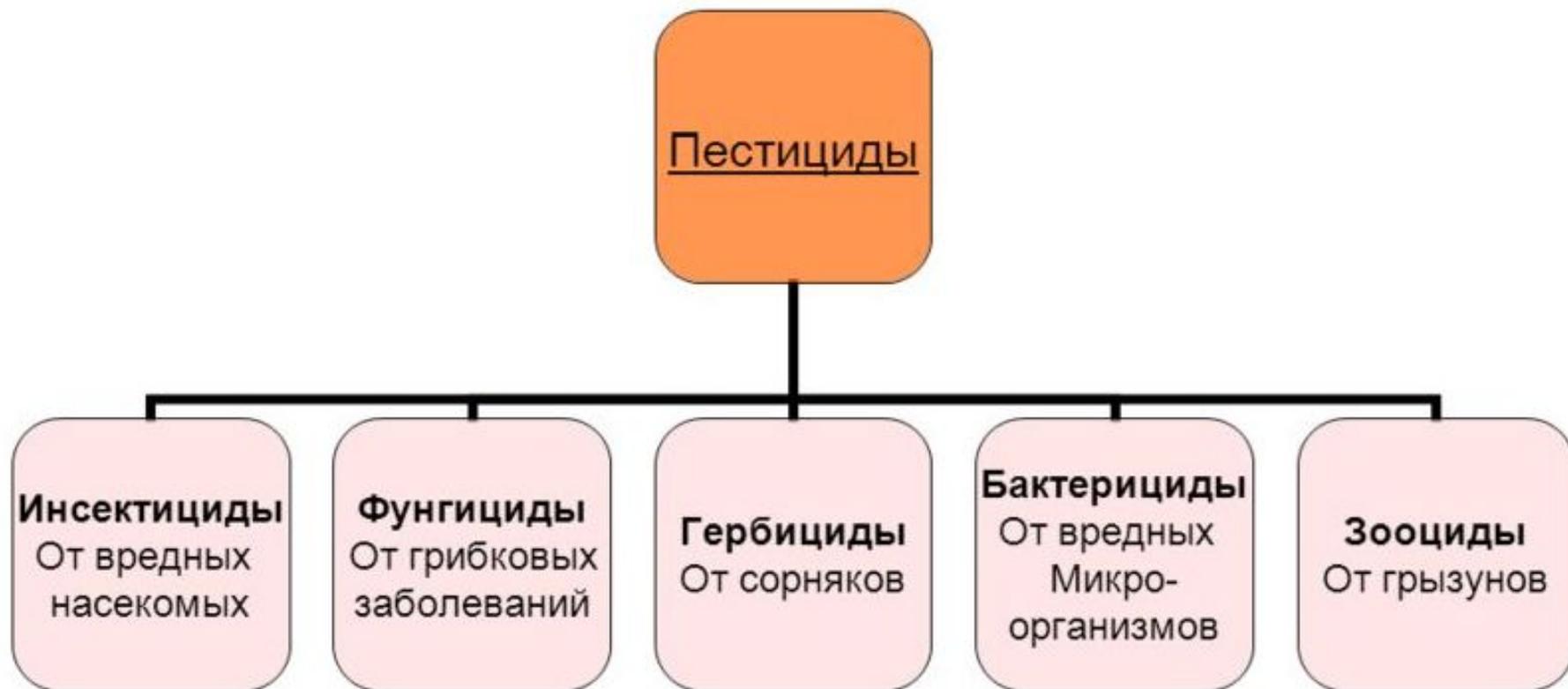
IA - Чрезвычайно
опасные
ПДК < 0,1 мг/м³
гранозан, мегафос

IB - Высоко
опасные
ПДК 0,1..1 мг/м³
никотин,
фосфид цинка

II - Умеренно
опасные
ПДК 1,1..10 мг/м³
карбофос, формалин,
хлорофос

III - Мало опасные
ПДК > 10 мг/м³
аммиак,
бордосская жидкость,
препараты серы

Классификация пестицидов



Пестициды. Среди ксенобиотиков особое место занимают средства защиты сельскохозяйственных растений от сорняков, насекомых, грибов. Около 14 % всего урожая в мире ежегодно теряется из-за насекомых, 12 % – из-за болезней растений, вызываемых грибами и червями, 9 % – из-за сорняков и 10 % уничтожают грызуны. Общие потери урожая в мире оцениваются примерно в 1,8 млрд т.

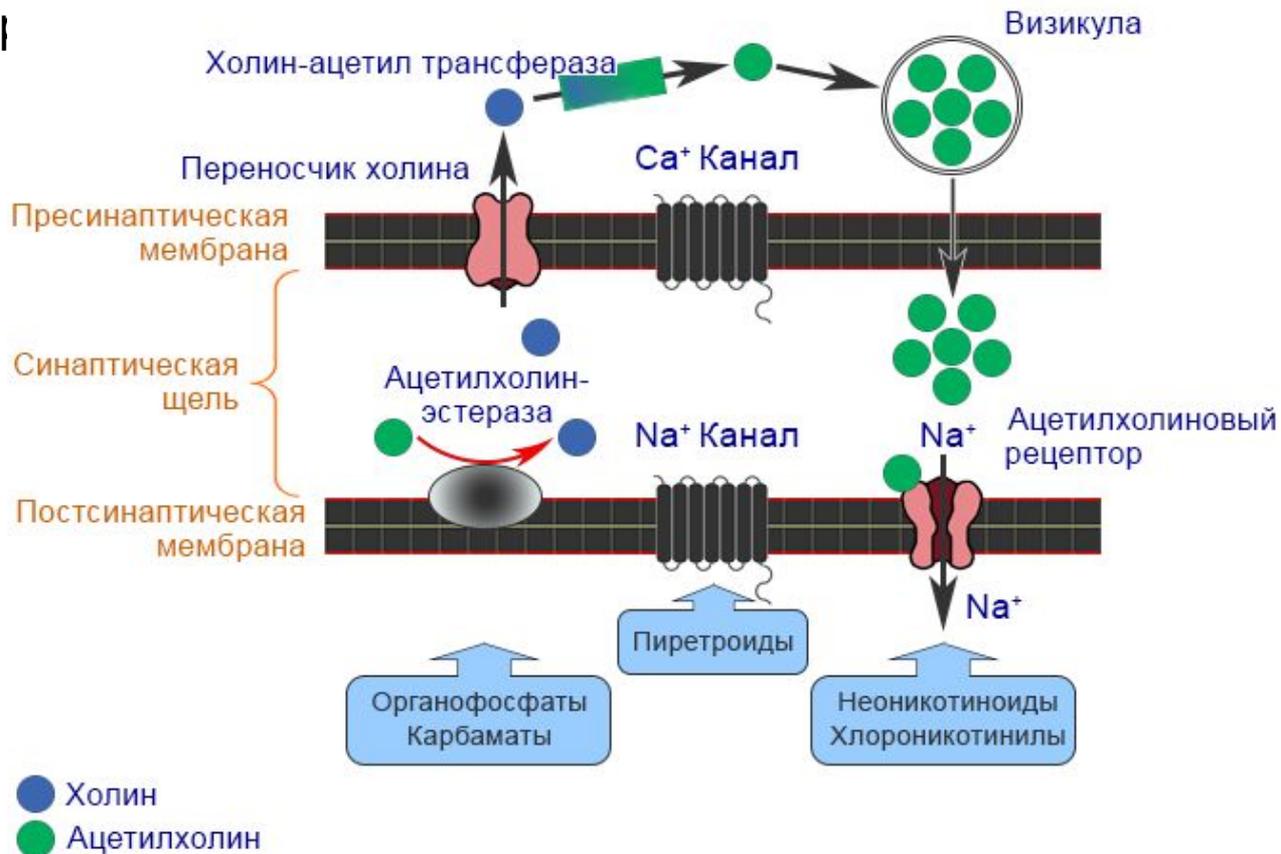
В этой связи человек вынужден использовать огромное количество химических средств защиты. Применение пестицидов, в свою очередь, приводит к их попаданию в биосферу, где живые организмы начинают испытывать на себе огромный «пестицидный пресс». Сформировался своеобразный «пестицидный парадокс», смысл которого состоит в том, что человечество, применяя пё

Парадокс пестицида



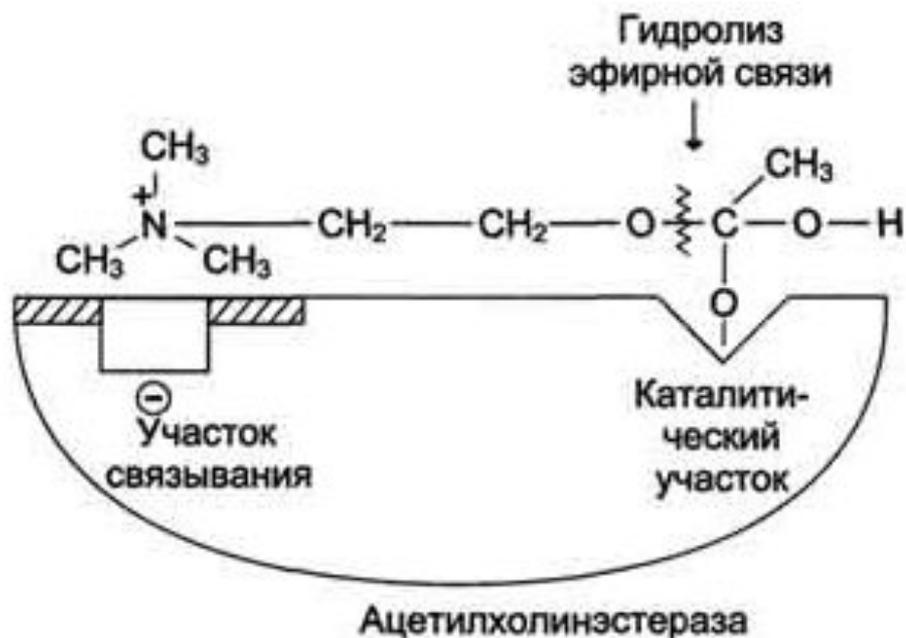
Наиболее широко распространены два класса пестицидов – фосфорорганические (ФОП) и хлорорганические (ХОП) пестициды.

ФОП – потенциальные источники достаточно тяжелых отравлений людей как в условиях сельскохозяйственного производства, так и в быту. Бытовые отравления хлорофосом характеризуются высокой степенью летальности (20–30 %). В основе токсического действия ФОП лежит их взаимодействие с холинэстеразой (ХЭ), ведущее к торможению ее активности. Ингибирование ХЭ с последующим быстроразвивающимся нарушением метаболизма ацетилхолина дает основание рассматривать ФОП как синаптические яды, подавляющие передачу нер

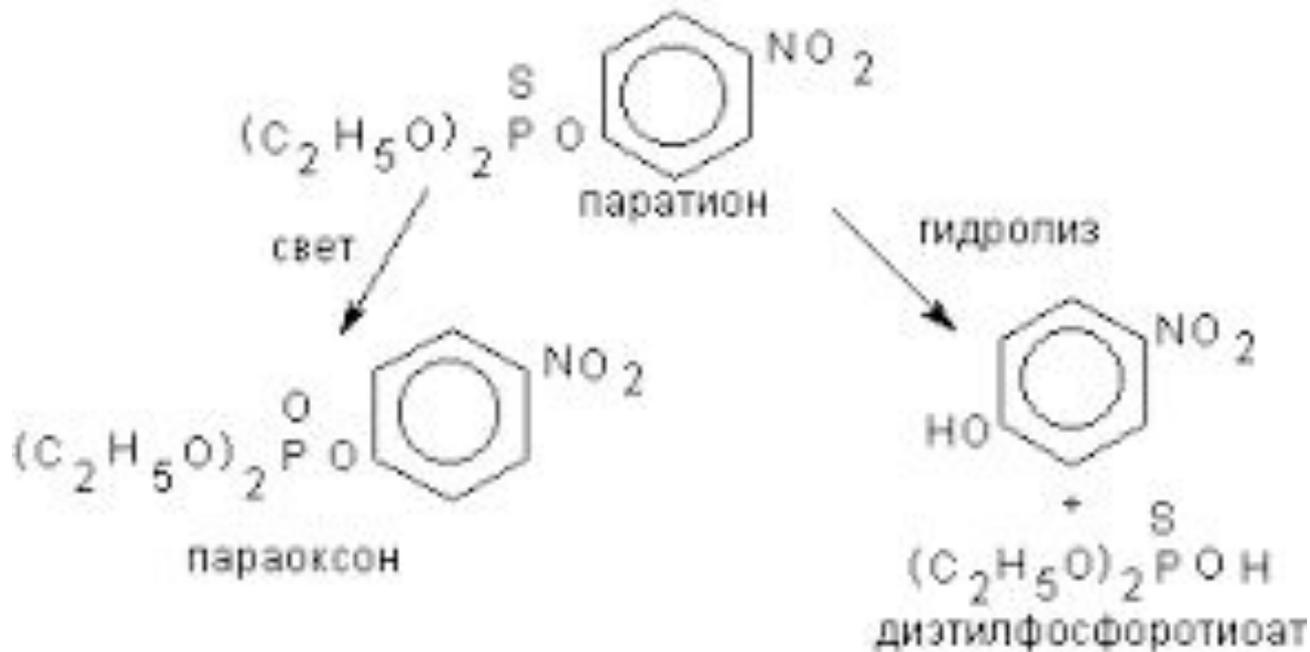


Снижение активности ХЭ приводит к накоплению ацетилхолина, что вызывает появление таких болезненных признаков, как слюнотечение, отек легких, колики, тошнота, ухудшение зрения, увеличение кровяного давления, мышечные спазмы и судороги, паралич дыхательных путей и др.

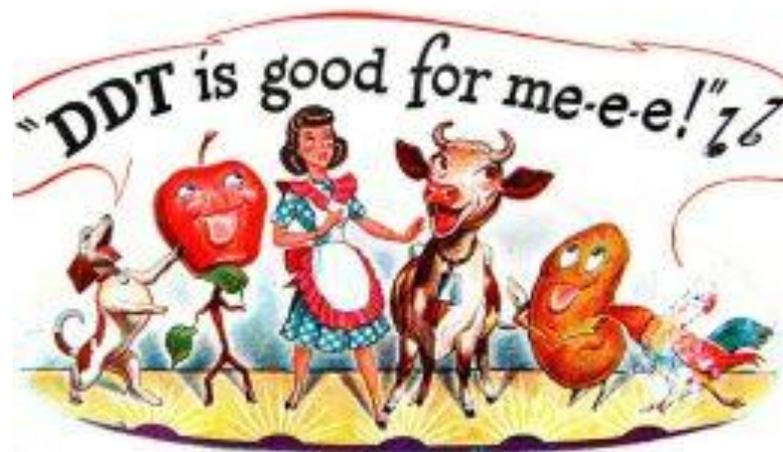
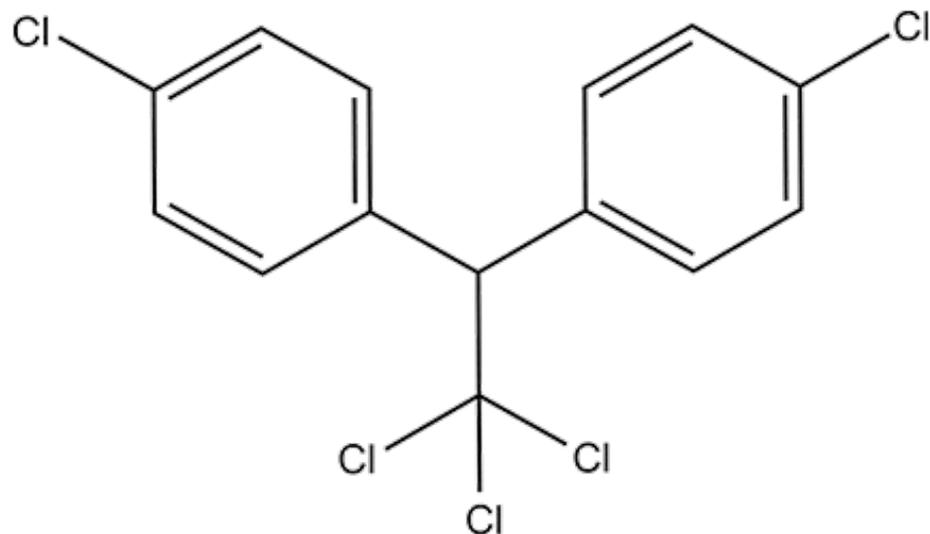
ФОП оказывают повреждающее действие на мембрану, а именно, снижают скорость АТФ-зависимого транспорта Ca^{2+} в микросомах печени, например крыс, стимулируют перекисное окисление липидов биологических мембран, приводящее к нарушению их функционального состояния и т. д. Наиболее вероятные пути поступления ФОП в организм человека и животных – через желудочно-кишечный тракт, кожу и ингаляционным путем.



К положительным моментам следует отнести быструю деградацию ФОП в почве; не отмечено сколько-нибудь существенного их накопления в среде (в почве). Хотя даже непродолжительное сохранение ФОП в почве ведет к последующему проникновению их в культивируемые на обработанных площадях растения, в грунтовые воды и атмосферу. Доказана возможность появления ФОП в моркови, рапсе, луке при их использовании в качестве инсектицидов. Перемещение в растения является не единственным путем миграции ФОП в почве. ФОП достаточно быстро мигрирует по профилю почвы, где происходит достаточно интенсивная деградация (в отличие от хлорированных пестицидов). При попадании ФОП в водоемы их деградация идет преимущественно по гидролитическому пути



ХОП достаточно давно стали применяться в качестве пестицидов; классическим представителем этой группы является дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ). ДДТ относится к числу чрезвычайно активных препаратов с инсектицидным действием. Это соединение было синтезировано О. Цейдлером в 1874 г., а в 1930 г. П. Мюллер установил его инсектицидные свойства. В 1939 г. ДДТ был признан перспективным препаратом, а на следующий год началось его практическое применение. Но уже в 60-х гг. XX в. во многих странах, в том числе и в бывшем СССР, применение ДДТ было запрещено.

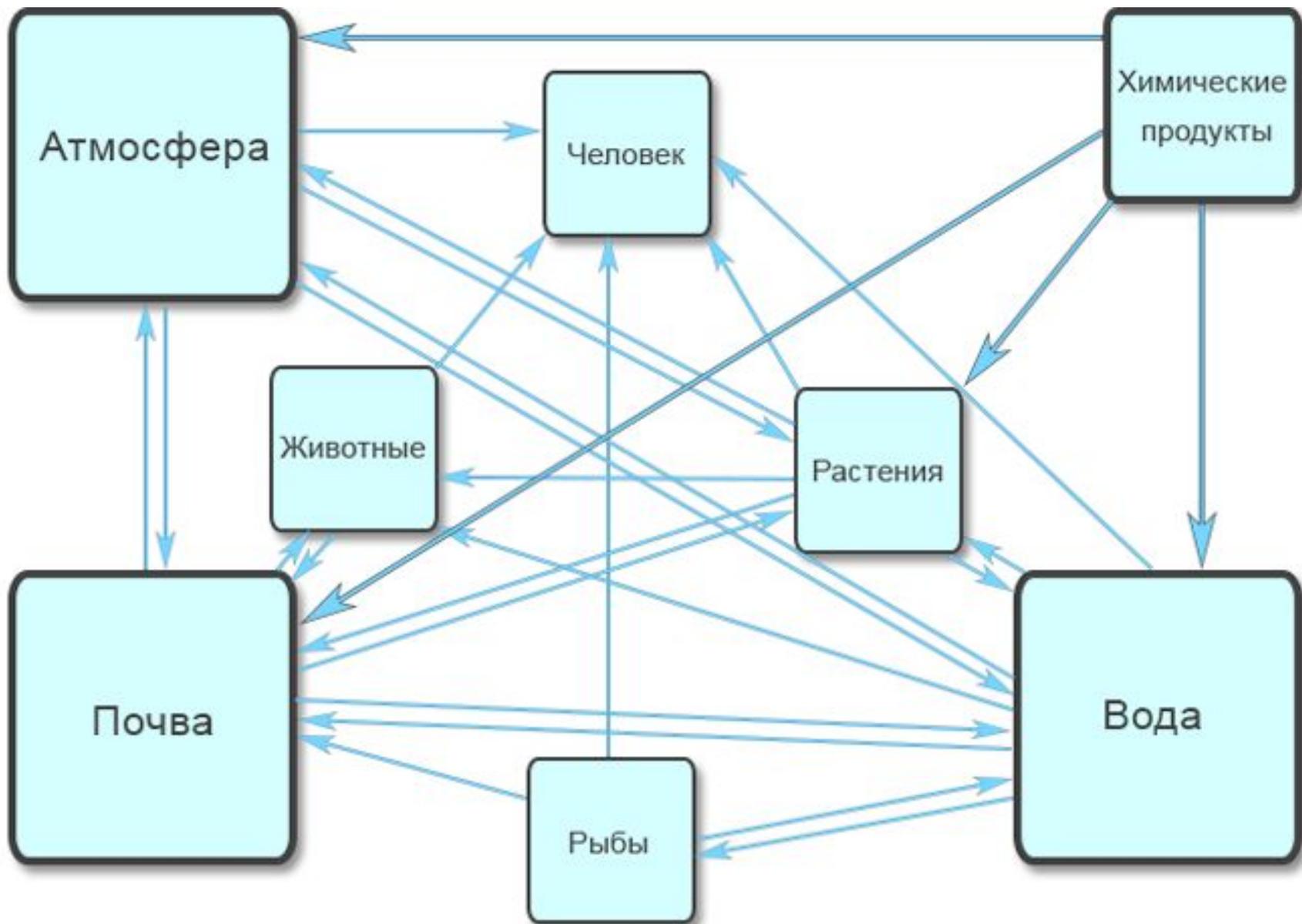


**ДД
Т**

ДДТ представляет собой типичный контактный яд, который сравнительно быстро проникает через кожу, нарушает нормальный цикл в мембранах нервных клеток, влияя, вероятно, на Na-помпу, поэтому после возбуждения не происходит восстановления первоначальной величины потенциала покоя.

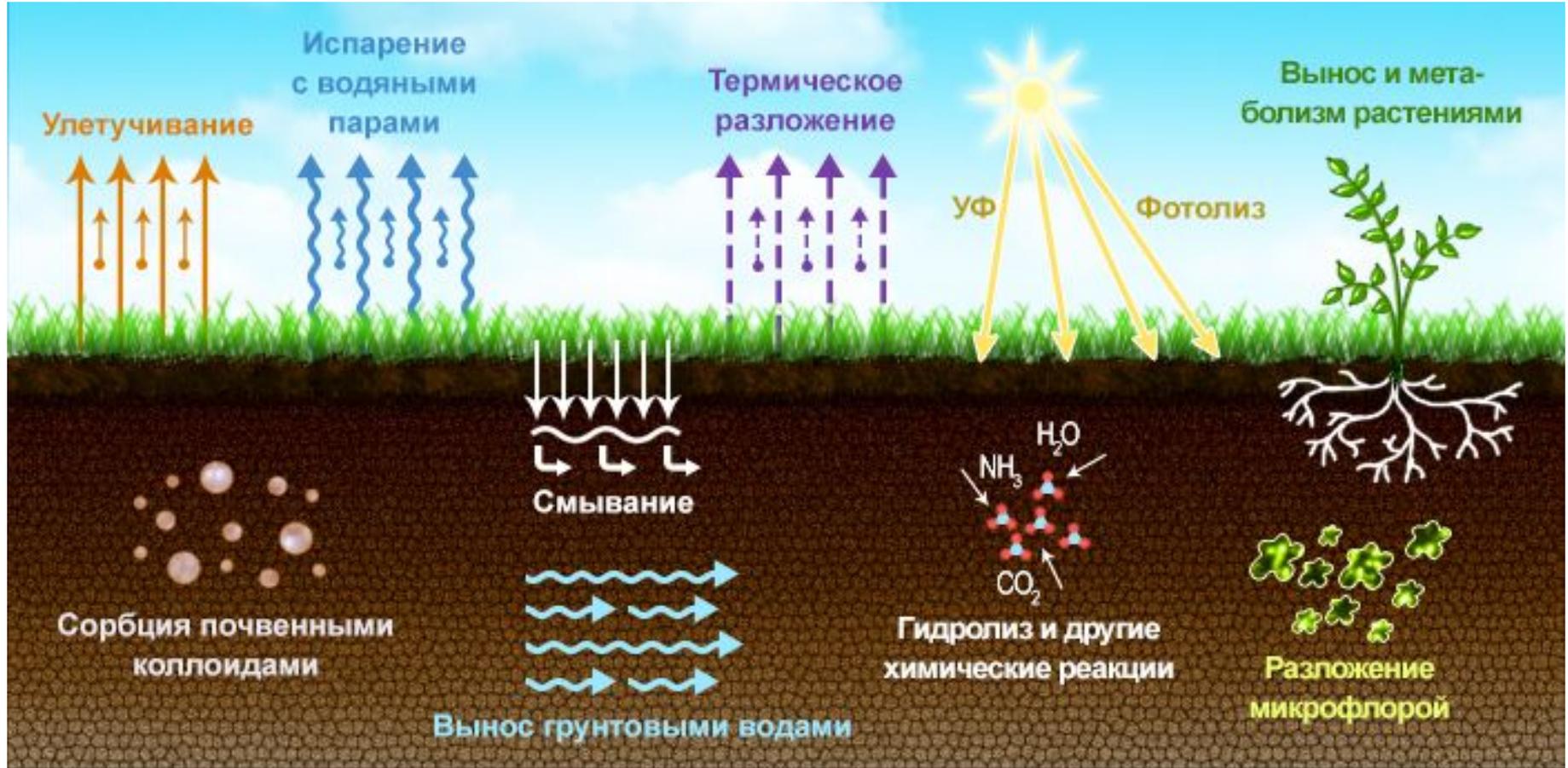
Токсическое действие ДДТ на нервную систему у разных организмов проявляется неодинаково. В экосистемах эти вещества оказывают значительное влияние на животные организмы. Специалисты считают, что ХОП в высоких концентрациях, вызывают повреждения репродуктивной системы.

У человека ХОП поражают нервную, пищеварительную, кроветворную и сердечно-сосудистую системы. Являясь высоколипофильными соединениями, ХОП вызывают повреждения биологических мембран. Большинство ХОП стимулируют пролиферацию эндоплазматического ретикулума (ЭР) и индуцируют микросомальные оксидазы, в частности цитохром Р-450.

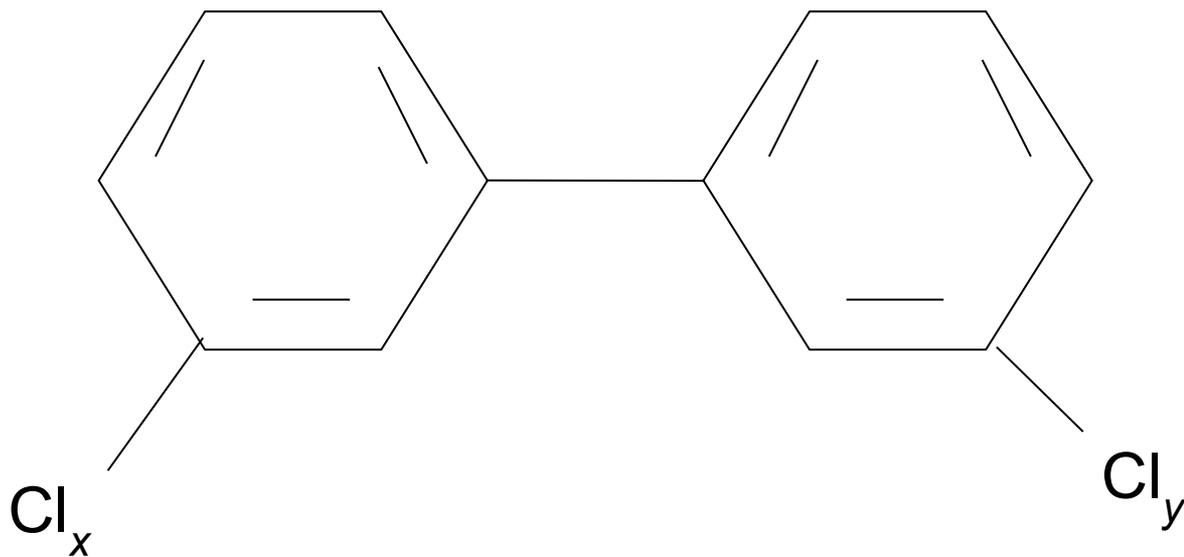


Циркуляция химических пестицидов в окружающей среде

Персистентность – способность пестицидов противостоять разлагающему действию физических, химических и биологических (биохимических и микробиологических) процессов в объектах окружающей среды



Полихлорированные бифенилы (ПХБ) (или полихлорированные дифенилы (ПХД)) стали широко применяться в начале 1970-х годов. Это соединение обладает уникальными диэлектрическими свойствами: оно не замерзает, имеет очень высокую диэлектрическую проницаемость, – а для всех механизмов типа аккумуляторов и тем более конденсаторов очень важны именно такие наполнители, гарантирующие их высокую функциональность. И ПХБ оказались в этом случае идеальным диэлектриком. Очень часто он использовались в виде присадок к машинному маслу.



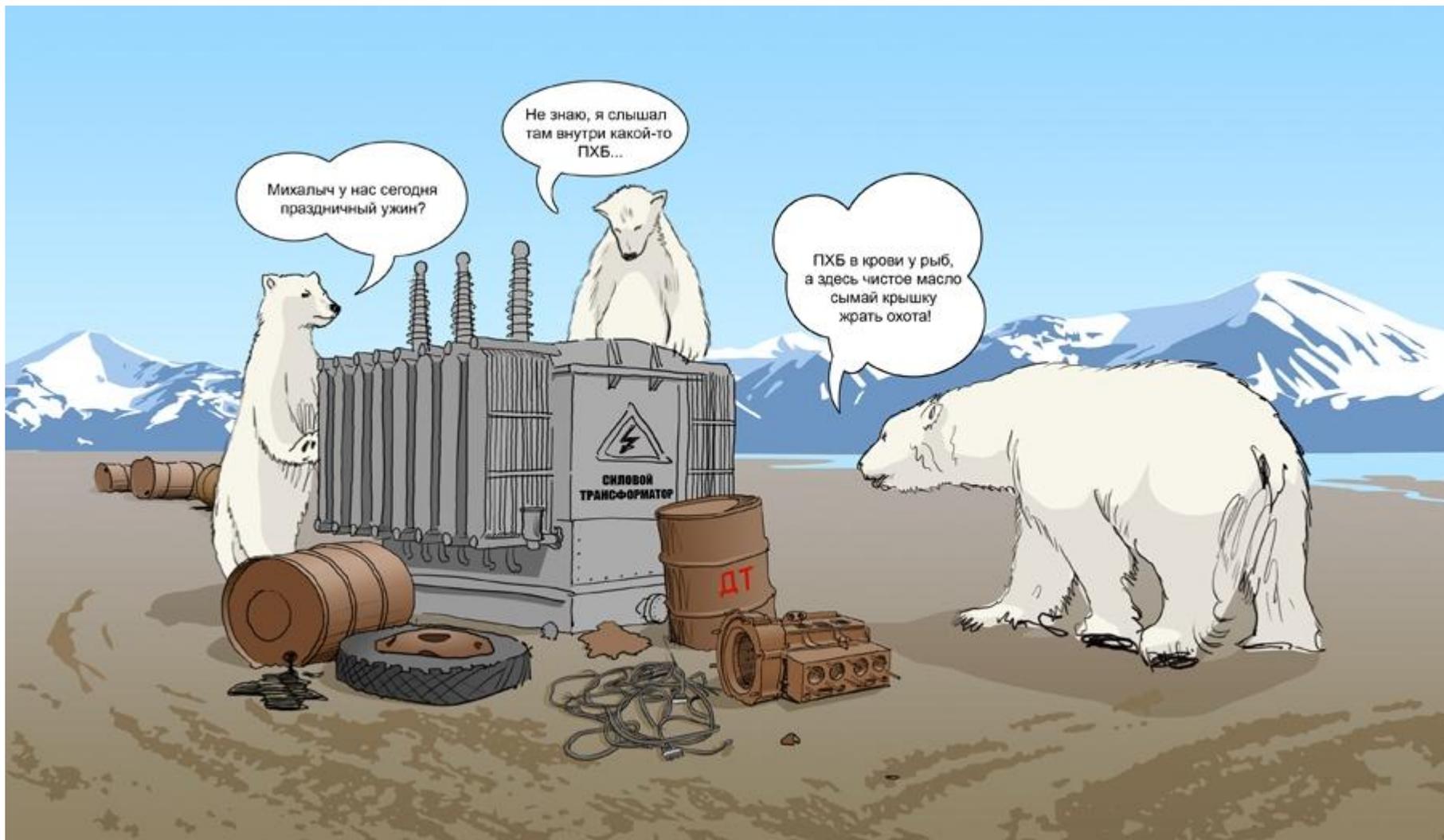
Для растений они не опасны. Это липофильный ксенобиотик – он накапливается в жировых тканях человека и животных и не выводится. Жировые клетки могут уменьшаться, увеличиваться, жир тратится на энергию, но количество клеток при этом не меняется, и концентрация ПХБ в организме – тоже. Физически жировые клетки выводятся только одним натуральным способом (т. е. не скальпелем) – с молоком матери. Но это только усугубляет проблему: от матери яд передается ребенку.

Зеленый цвет Потребление не ограничено	Нерпа 	Лактан 	Марж 	Кит 	Олень 
	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо
	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир
	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень
Желтый цвет Потребление лучше сократить до 300–400 г/сутки					
	Почки	Почки	Почки	Почки	Почки
Розовый цвет Потребление лучше сократить до 100 г/сутки	Заяц 	Рыба лососевая 	Рыба морская 	Утки, гуси 	Тундровые птицы 
	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо	Мясо
	Жир	Жир	Жир	Жир	Жир
	Печень	Печень	Печень	Печень	Печень
Красный цвет Этот продукт лучше заменить другой пищей	Почки				

Свойство липофильности позволяет им накапливаться и увеличивать концентрацию по мере продвижения по слоям пищевой пирамиды. Таким образом, даже слабо рассеянные в природной среде ПХБ по мере продвижения по пищевой пирамиде сильно увеличивают концентрацию.

Загрязнение атмосферы ПХБ связано, главным образом, с утилизацией отходов, в частности при сжигании. Так, поступление ПХБ в окружающую среду (в процентах от годового производства) колеблется от 1 % при испарении до 52 % при сжигании отходов на свалках. Также источником загрязнения окружающей среды является утечка ПХБ, которая может произойти при транспортировке, при авариях на производстве и при удалении жидких промышленных отходов.

Попадая в атмосферу, ПХБ достаточно быстро сорбируются на взвешенных частицах, которые или быстро оседают, или вымываются из атмосферы с осадками. Большая часть ПХБ, переносимая с потоком воздуха, находится в парообразной фазе. Осаждение взвешенных в атмосфере частиц является источником накопления ПХБ в почве. ПХБ – весьма устойчивые соединения. На открытом воздухе период полураспада может составлять от 10 до 100 лет. Эти вещества хотя и мало растворимы в воде и имеют высокую температуру кипения, но встречаются повсеместно (воздух, вода, почва).



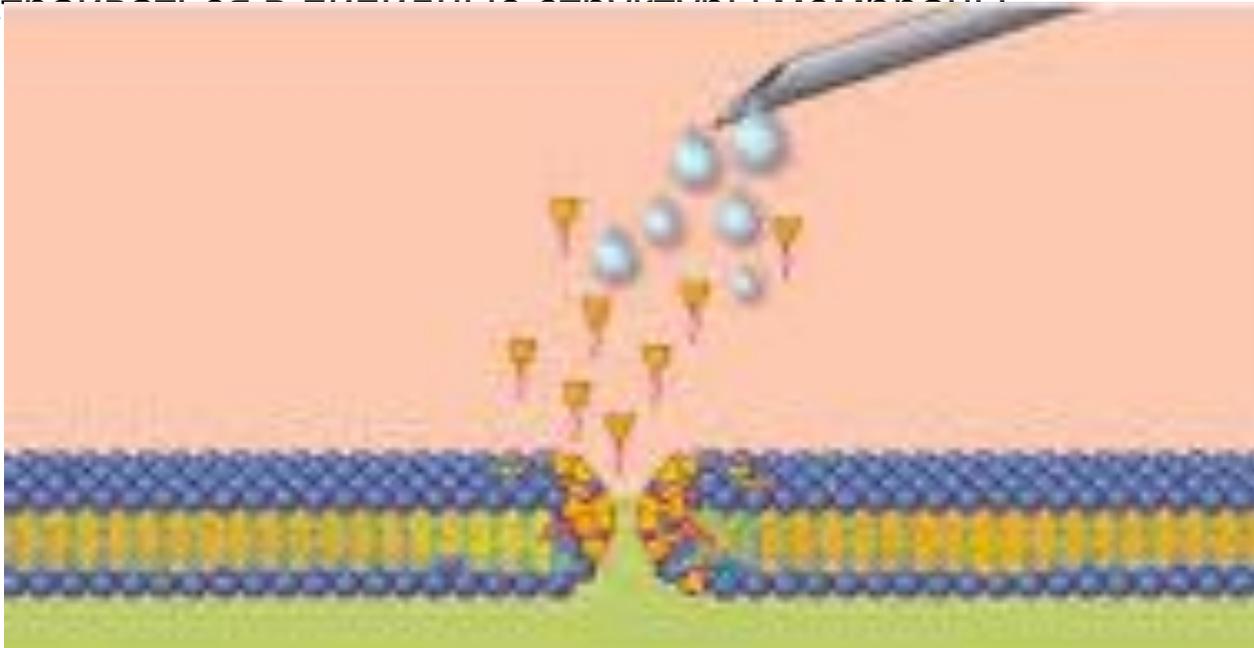
Михалыч у нас сегодня праздничный ужин?

Не знаю, я слышал там внутри какой-то ПХБ...

ПХБ в крови у рыб, а здесь чистое масло сымай крышку жрать охота!

Поверхностно-активные вещества (ПАВ). В последние годы общемировое производство ПАВ сильно возросло. Будучи амфифильными соединениями, детергенты хорошо растворимы в воде и, следовательно, могут эффективно переноситься с водными массами на большие расстояния.

Опасность этих веществ связана с модифицирующим воздействием на биологические мембраны, в первую очередь на их транспортно-барьерные свойства; при высоких концентрациях ПАВ наблюдаются более сильные эффекты – солюбилизация мембран. Необходимо также иметь в виду, что ПАВ оказывают влияние на активность ферментов в мембране, причем при низких концентрациях в ряде случаев наблюдается активация, а при высоких – ингибирование ферментативной активности. Механизм мембранотропного действия этой группы соединений связан со способностью неполярной части молекулы вс



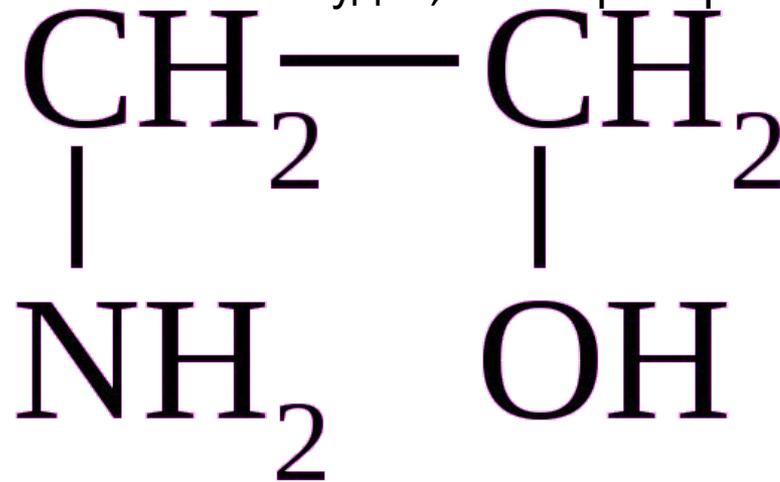
Возросшая потребность в ПАВ на промышленных предприятиях, а также их интенсивное использование в быту привели к большим скоплениям пены в руслах рек и водоемах. Пена препятствует судоходству, а высокая токсичность ПАВ приводит к гибели рыб. Незначительные концентрации ПАВ в речной воде (0,05–0,1 мг/л) активизируют токсические вещества, адсорбированные на донных осадках. Аналогично, вода, содержащая ПАВ и просачивающаяся в почву, может привести к активации токсических ксенобиотиков, чем и объясняется их опасность для грунтовых вод.



Река Джамна (Индия) воды ее настолько загрязнены, что поверхность полностью покрыта белым слоем пены. Пена образуется из-за промышленных стоков и массовой стирки белья многомиллионного населения

Косметические и гигиенические средства. Среди косметических и гигиенических препаратов реже встречаются токсичные препараты, чем, например, среди хозяйственных средств для чистки. Однако и здесь можно встретить такие вещества, обращение с которыми требует известной осторожности. Наряду с препаратами для пенообразования и консервирования, а также с некоторыми составами, обладающими известной токсичностью, следует привести примеры предметов личной гигиены.

В составах для ванн, пенообразователях и других косметических препаратах для купания может содержаться такое синтетическое моющее средство, как этаноламин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. При вдыхании это вещество, слегка пахнущее аммиаком, раздражает дыхательные пути и глаза. При длительном воздействии (более одного часа) происходит покраснение кожи, при этом препарат частично сорбируется на теле. При попадании в рот происходит раздражение слизистых оболочек носоглотки, частично и желудка, если препарат попал туда вместе с водой.



Для химической завивки (перманента) используют меркаптановые соединения для создания дисульфидных мостиков в волосах. При этом часто используют тиогликолят аммония ($\text{HSCH}_2\text{COONH}_4$). Уже при небольших концентрациях, около 0,04 %, наблюдается раздражение кожи. Однако признаков серьезных недомоганий при этом не наблюдается. При химической завивке и крашении волос часто используют пероксид водорода, который также может вызвать раздражение кожи, а при попадании брызг в глаза – раздражение конъюнктивы. Он обладает также мутагенным действием, так как при попадании в клетки пероксид водорода разрушается ферментом каталазой.



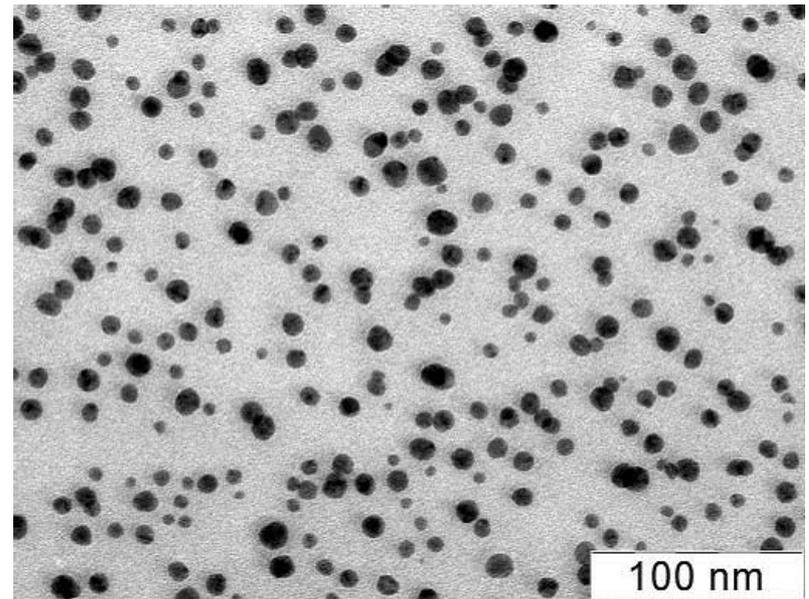
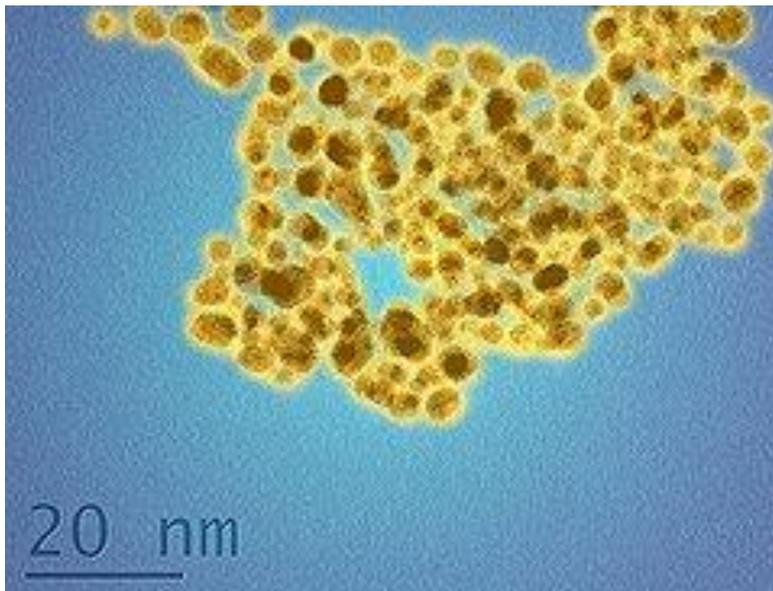
Большую опасность представляют составы для удаления лака с ногтей, где главными компонентами являются этилацетат ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) или в редких случаях ацетон (CH_3COCH_3). Этилацетат хорошо сорбируется и затем действует как наркотическое средство. В больших количествах (для ребенка один-два глотка) прием этилацетата грозит смертельным исходом.

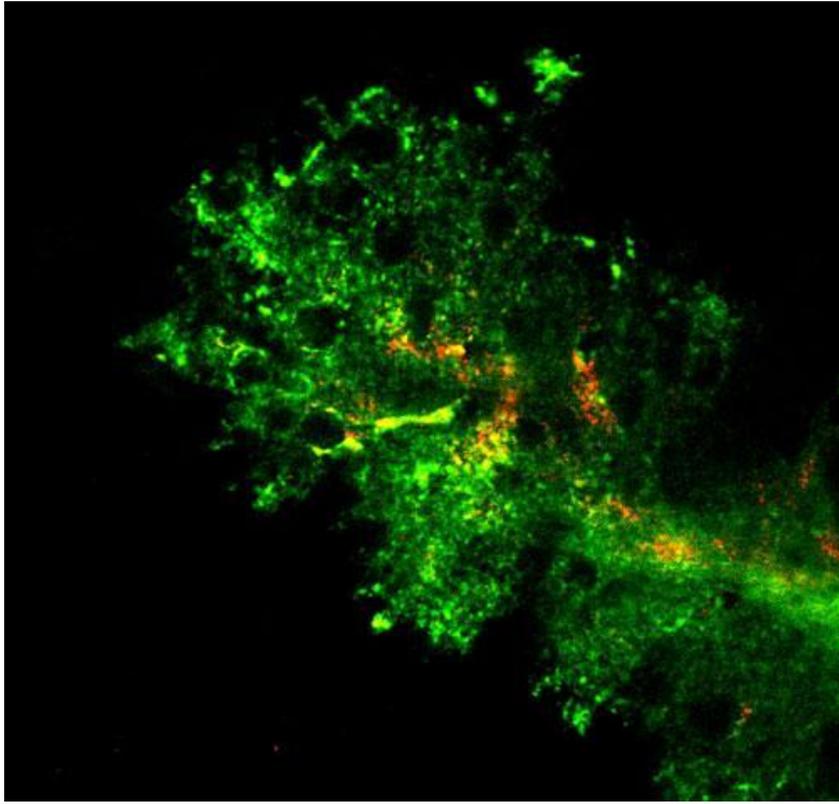
При использовании пудры на основе талька $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{SiO}_5)_2$ попадание ее в рот приводит к затруднению дыхания с синюхой (цианоз) в сочетании с сердцебиением и кашлем. Особенно опасным является систематическое на протяжении лет или десятилетий вдыхание пыли талька, после чего развивается фиброз легких, дегенерация связующих тканей. Это может наблюдаться как при профессиональной необходимости иметь дело с тальком, так и в домашней обстановке при част



Наночастицы и наноматериалы

Во всем мире отмечается все возрастающее внимание перспективам развития нанотехнологий, т. е. технологий направленного получения и использования веществ и материалов в диапазоне размеров до 100 нанометров. В настоящее время производится более 2000 наноматериалов. Особенности поведения вещества в виде частиц таких размеров открывают широкие перспективы в целенаправленном получении материалов, обладающих уникальной механической прочностью, новыми спектральными, электрическими, магнитными, химическими, биологическими характеристиками. Такие материалы уже сегодня находят применение в микроэлектронике, энергетике, строительстве, химической промышленности, научных исследованиях.





Визуализация разницы в проникающей способности наночастиц, покрытых полиэтиленгликолем (зеленый), по сравнению с наночастицами того же размера без покрытия (оранжевый) в мозге грызунов. (кликните картинку для увеличения)

В своей последней работе группа ученых из Johns Hopkins University School of Medicine (США) нашла способ «пропускать» через гематоэнцефалический барьер гораздо более крупные частицы с лекарством, при условии, что они покрыты плотным слоем [полиэтиленгликоля](#) – безвредного гидрофильного полимера, обычно используемого в фармацевтической промышленности. Результаты были получены в ходе наблюдения того, как отдельные наночастицы различных размеров, покрытые указанным полимером, распространяются через образцы человеческих тканей, а также тканей мозга грызунов в пробирке. Дополнительная серия экспериментов проводилась в естественных условиях на мозге грызунов.

Наночастица (*nanoparticle*) — изолированный твёрдофазный объект, имеющий отчётливо выраженную границу с окружающей средой, размеры которого во всех трёх измерениях составляют от 1 до 100 нм¹.

Наноматериалы классифицируют в соответствии с их химическим составом. За основу принята классификация, используемая в международном реестре наночастиц и наноматериалов:

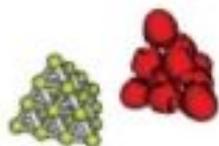
- металлические наночастицы;
- наночастицы оксидов металлов и неметаллов;
- полупроводниковые наночастицы;
- углеродные наночастицы;
- наночастицы органически модифицированных слоистых силикатов и алюмосиликатов;
- наночастицы из органически разветвленных полимеров;
- квантовые точки.

Например, у кубика вещества с размером ребра 1 см суммарная поверхность составляет 6 квадратных сантиметров. Если раздробить его до 2–3 нанометров, то суммарная площадь всех наночастиц будет размером примерно 400–500 квадратных метров!

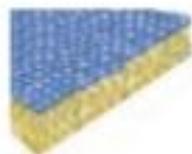
Классификация наноструктур

Сплошные

1. Наночастицы – нанокристаллы, нанокластеры (3D)



2. Нанопленки (2D)



3. Нанонити, нановолокна (1D)



4. Квантовые точки (0D)

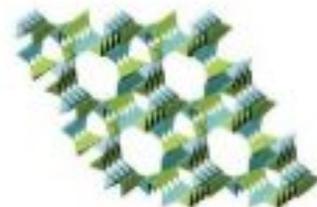


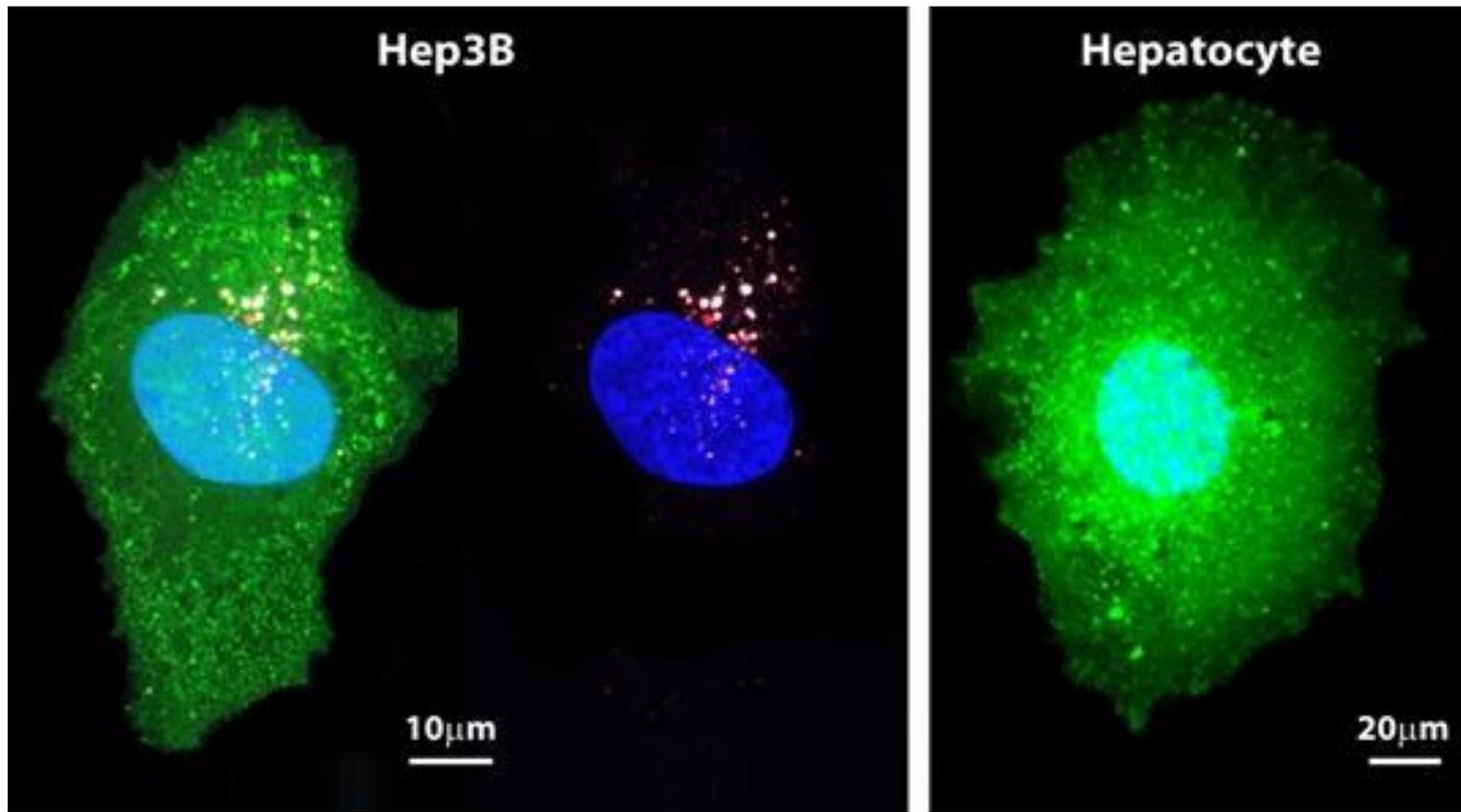
Пористые

5. Нанотрубки



6. Объемные наноструктуры



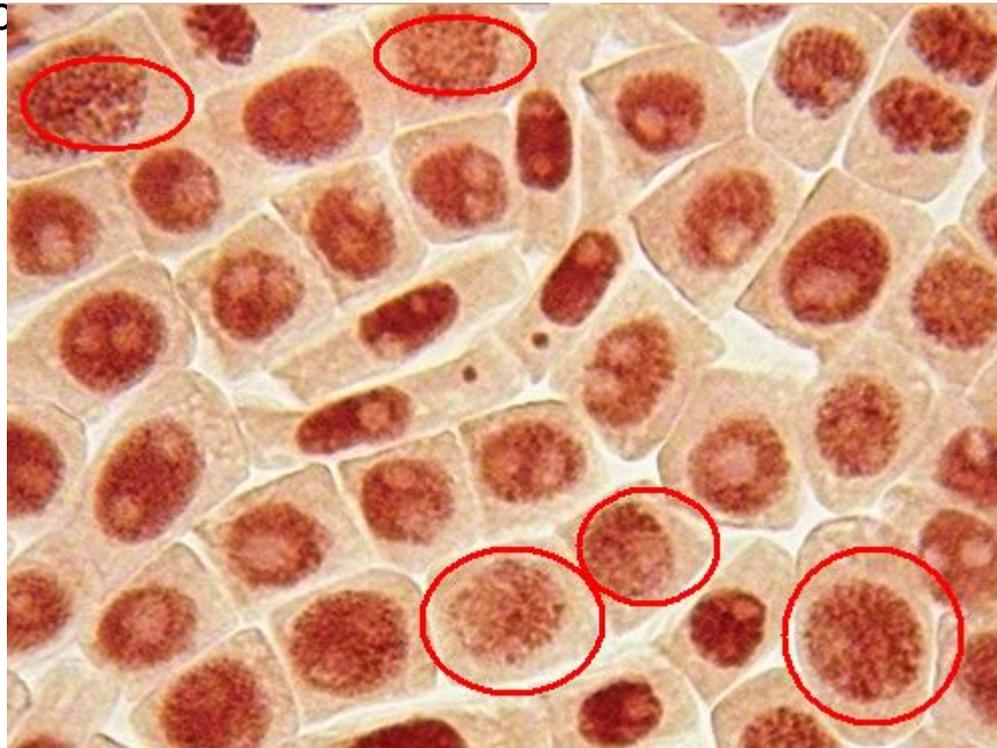


На снимке слева (Hep3B) показана флуоресцирующая зеленым клетка рака печени. Маленькие красные точки – липидные бислойные «упаковки». Их груз – заполненные лекарственными препаратами наночастицы – проникает в раковую клетку. Здесь их поры заполнены белым флуоресцентным красителем с целью визуализации. Проникновение более отчетливо видно на втором изображении. На снимке справа: протоки не проникают в здоровую клетку печени (гепатоцит).

<http://www.oncc.ru/rossijskie-uchenye-predlozhili-lechit-rak-nanochasticami-kremniya/>

В наносостоянии можно выделить ряд физико-химических особенностей поведения веществ:

1. *Увеличение химического потенциала* веществ на межфазной границе высокой кривизны. Для макрочастиц (более микронного размера) данный эффект незначителен (не более долей процента). Большая кривизна поверхности наночастиц и изменение топологии связи атомов на поверхности приводит к изменению их химических потенциалов. Вследствие этого существенно изменяется растворимость, реакционная и каталитическая способность наночастиц и их компонентов. Эти эффекты могут быть использованы для создания биологически активных препаратов нового поколения, но они же и несут и потенциальные р



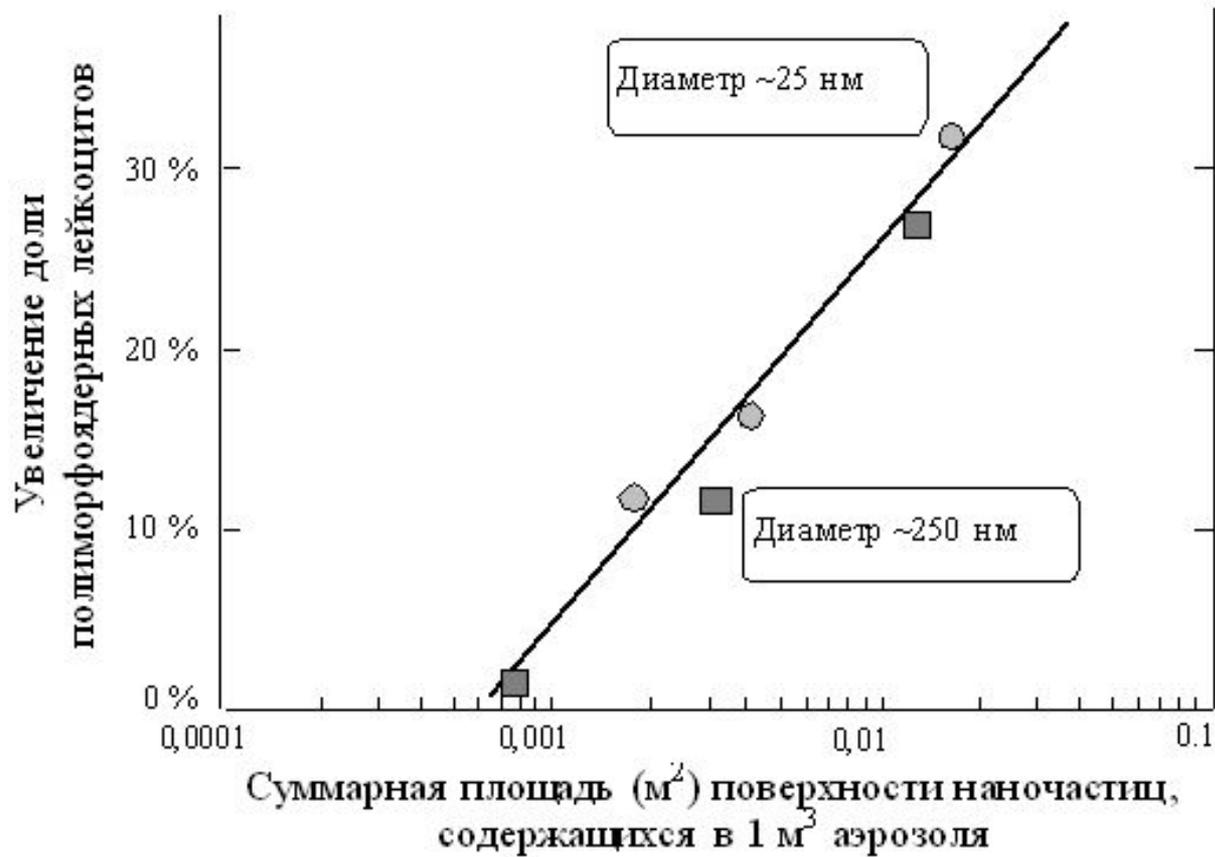
2. *Большая удельная поверхность наноматериалов.* Очень высокая удельная поверхность (в расчете на единицу массы) наноматериалов увеличивает их адсорбционную емкость, химическую реакционную способность и каталитические свойства. Это может приводить, в частности, к увеличению продукции свободных радикалов и активных форм кислорода, и далее к повреждению биологических структур (липиды, белки, нуклеиновые кислоты, в частности, ДНК).

3. *Небольшие размеры и разнообразие форм наночастиц.* Наночастицы, вследствие своих небольших размеров, могут связываться с нуклеиновыми кислотами, например, изменять пространственную структуру и активность белков, барьерные функции мембран, проникать в клеточные органеллы и, тем самым, влиять на функции биоструктур. Но все перечисленные особенности наночастиц несут в себе риск неконтролируемого изменения состояния клетки. Следует обратить внимание на то, что наночастицы могут не вызывать

иммунный ответ.

4. *Высокая адсорбционная активность.* Из-за своей огромной поверхности наночастицы обладают свойствами высокоэффективных адсорбентов, способных поглощать на единицу своей массы во много раз больше адсорбируемых веществ, чем макроскопические дисперсии. Это делает их потенциально полезными для удаления вредных продуктов. Многие наноматериалы обладают гидрофобными свойствами или являются электрически заряженными, что усиливает как процессы адсорбции на них различных химических агентов, так и их проникающую способность. Последнее может резко увеличивать их токсичность.

5. *Высокая способность к аккумуляции.* Возможно, что из-за малого размера наночастицы не распознаются защитными системами организма, не подвергаются биотрансформации и не выводятся из организма. Это ведет к накоплению наноматериалов в растительных, животных организмах, а также микроорганизмах, передаче по пищевой цепи, что, тем самым, увеличивает их поступление |



Влияние размера наночастиц TiO_2 на интенсивность воспалительного процесса у крыс

Конец лекции